

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : ED397 Physique et Chimie des Matériaux

Par Fabien DUFOUR

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie des Matériaux

CONTRÔLE MORPHOLOGIQUE DE NANOPARTICULES DE TiO_2 ET HÉTÉROSTRUCTURES Au/TiO_2 :

étude expérimentale et théorique du rôle de la surface sur les propriétés photoélectroniques

Directeur de recherche : Corinne CHANÉAC

Co-directeur de recherche (cotutelle) : Françoise REMACLE

Soutenue le : 19 Septembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard LEYH, Professeur de l'Université de Liège, Rapporteur
M. Thierry TOUPANCE, Professeur de l'Université Bordeaux 1, Rapporteur
Mme. Marie JARDAT, Professeur de l'UPMC Paris 6, Examineur
Mme. Françoise MAUGÉ, Directeur de Recherche au CNRS, Examineur
Mme. Corinne CHANÉAC, Professeur de l'UPMC Paris 6, Directrice de thèse
Mme. Françoise REMACLE, Professeur de l'Université de Liège, Co-directeur de Thèse
M. Olivier DURUPTHY, Maître de Conférences de l'UPMC Paris 6, Co-directeur de thèse

Introduction

Chapitre 1. Contrôle structural et morphologique de nanoparticules de TiO_2 5

1. Choix des méthodes de synthèses pour l'obtention des nanoparticules modèles d'anatase	5
1.1. Généralités sur le dioxyde de titane et ses polymorphes	5
1.2. La synthèse de nanostructures de TiO_2 : état de l'art	8
1.2. a. Les méthodes de synthèse	8
1.2. b. Le procédé sol-gel	9
1.2. c. Contrôle cinétique et thermodynamique lors des synthèses sol-gel	10
2. Synthèses des nanoparticules modèles d'anatase	14
2.1. Hydrolyse de TiCl_4 puis chauffage conventionnel	14
2.1.a. Protocole de ApH4 : bipyramides tronquées d'anatase	14
2.1.b. Evolution structurale et de taille avec l'acidité	16
2.1.c. Contrôle structural et de taille avec la température	17
2.2. Hydrolyse de TiCl_4 puis chauffage micro-ondes	18
2.2.a. Le four micro-ondes en chimie	18
2.2.b. <i>Publication 1. Do TiO_2 Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven?</i>	20
2.2.c. Résumé et compléments	38
2.2.d. Protocole de A μ W	38
2.3. Synthèses d'anatase avec la face {101} favorisée	39
2.3.a. Adsorption sélective de molécules organiques	39
2.3.b. Protocole de AGlu	40
2.3.c. Contrôle de l'anisotropie des bipyramides	41
2.4. Synthèses d'anatase avec les faces {100} et {001} favorisées	44
2.4.a. Adsorption sélective de molécules organiques et formation d'un gel	44
2.4.b. Protocole de ASpheres	45
2.4.c. Protocole de ARods	46
2.4.d. Protocole de ACubes	48
2.5. Compléments et définition des morphologies modèles	50

2.5.a. Protocole de EthCubes	50
2.5.b. Bilan : quatre morphologies modèles d'anatase et une référence	51
Chapitre 2. Propriétés photoélectroniques des morphologies modèles d'anatase	55
Première partie : activités photocatalytiques	
1. Contexte de l'étude en photocatalyse	55
1.1. Historique et applications	55
1.2. Mécanismes mis en jeu lors d'un test photocatalytique	57
1.2.a. Création et mobilité des porteurs de charge	57
1.2.b. Créations des porteurs de charge en surface	58
1.2.c. Adsorption des polluants	59
1.3. Cahier des charges pour notre étude	60
2. Tests photocatalytiques avec les morphologies modèles d'anatase	63
2.1. Conditions du test de dégradation de la Rhodamine B	63
2.1.a. Protocole pour la photocatalyse	63
2.1.b. Test isomasse	63
2.1.c. Choix du polluant	64
2.1.d. Paramètres modifiant la cinétique de dégradation du polluant	65
2.1.e. Autres paramètres	66
2.2. Dégradation de la Rhodamine B par des nanoparticules d'anatase de différentes morphologies	67
2.2.a. Résultats obtenus par cette approche	67
2.2.b. ACubes	69
2.2.c. AμW et ARods	70
2.2.d. <i>Publication 2. Bipyramidal anatase nanoparticles: an efficient photocatalyst? Towards a better understanding of the reactivity</i>	72
2.2.e. Résumé et conclusion	91

Seconde partie : activités en cellules solaires à colorant

1.	<i>Contexte de l'étude en photovoltaïque</i>	92
1.1.	Mécanismes en jeu dans les cellules solaires à colorant (DSSC)	92
1.1.a.	Principe de fonctionnement d'une DSSC	92
1.1.b.	Choix des paramètres expérimentaux.....	94
1.2.	Caractérisations des DSSC.....	95
1.2.a.	Caractéristique courant-tension (I-V)	95
1.2.b.	Spectroscopie d'impédance	96
2.	<i>Résultats obtenus en DSSC</i>	98
2.1.	Contexte de la publication 3	98
2.2.	Publication 3. Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties	100
2.3.	Résumé et compléments	119
3.	<i>Comparaison entre les résultats en photocatalyse et en DSSC</i>	120

Chapitre 3. Rôle de la surface des nanoparticules d'anatase sur leur activité photocatalytique

1.	<i>Etude HRTEM : déterminer les faces exposées</i>	127
1.1.	Faces cristallographiques exposées par A μ W	128
1.2.	Faces exposées par AGlu	130
1.3.	Faces exposées par ARods.....	130
1.4.	Faces exposées par ACubes.....	132
1.5.	Bilan des faces exposées par les particules.....	135
2.	<i>La FT-IR in situ : sonder l'acidité des particules</i>	135
3.	<i>La RPE : Evaluer la production de ROS</i>	138
4.	<i>Eléments de compréhension de l'activité photocatalytique des échantillons d'anatase</i>	141
4.1.	Publication 4. Morphological Control of Anatase (TiO₂) Nanoparticles: Tuning the Surface Properties to Obtain Efficient Photocatalysts	141

4.2. Résumé et compléments.....	169
5. <i>Modélisation DFT et calculs MUSIC</i>	170
5.1. Cellules hydratées.....	171
5.2. Acidité des faces cristallographiques	172
6. <i>Caractérisations expérimentales de l'acidité de surface des échantillons</i>	174
6.1. Contexte et principe.....	174
6.2. Publication 5. Influence of morphology and crystallinity on surface reactivity of nanosized anatase TiO₂ by adsorption techniques. 2. Solid-liquid interface	175
6.3. Résumé et conclusions.....	193

Chapitre 4. Etude DFT de l'adsorption de molécules organiques sur clusters d'or. Stratégies d'élaboration d'hétérostructures Au/TiO₂. 197

Première partie : Calculs sur clusters d'or

1. <i>Contexte de l'étude</i>	199
1.1. Utilisations des clusters d'or	200
1.2. Choix des paramètres d'étude	202
1.2.a. Les clusters d'or	202
1.2.b. Les ligands.....	205
1.2.c. Choix du niveau de calcul	206
2. <i>Etude de l'adsorption de phosphines, thiols et chlores sur des clusters d'or</i>	208
2.1. Publication 6. Ligand and solvation effects on the structural and electronic properties of small gold clusters	208
2.2. Résumé et compléments.....	233

Seconde partie : Stratégies d'élaboration d'hétérostructures Au/TiO₂

1. <i>Contexte de l'étude</i>	236
2. <i>Premiers résultats sur les hétérostructures</i>	237
2.1. Adsorption de sel d'or puis réduction chimique.....	237

2.2. Approche bifonctionnelle.....	239
2.3. Premiers tests photocatalytiques.....	240

Conclusions et perspectives

Annexes

Détermination par DRX de la composition des poudres TiO ₂	250
Mesure des gaps optiques	251
Publications supplémentaires 7, 8 et 9	252

Intercalaire (recto : morphologies modèles d'anatase / verso : liste des publications)

Introduction

La production industrielle du dioxyde de titane (TiO_2) a connu une croissance exponentielle depuis un siècle, passant d'une production mondiale de 4 000 à plus de 5 000 000 de tonnes par an entre 1918 et 2011. Ses multiples applications combinées à son abondance élevée dans la couche terrestre (Ti étant le 9ème élément le plus abondant) et son coût relativement faible ($< 5 \$/\text{kg}$) en ont ainsi fait un matériau majeur de l'industrie mondiale.

La première utilisation exploite son indice de réfraction élevée (autour de 2,6 selon le polymorphe) pour fabriquer un pigment blanc à fort pouvoir couvrant, ininflammable, insoluble dans l'eau comme en solvant organique. Il est ainsi employé dans les peintures, les cosmétiques, les emballages et les textiles. Depuis une dizaine d'années, l'utilisation du TiO_2 sous forme de nanoparticules dans des produits d'innovation ne cesse d'augmenter. En cosmétique, par exemple, les formulations de crèmes solaires utilisant des nanoparticules permettent de gommer l'effet de blanchiment de la peau. On compte aujourd'hui 59 produits contenant des nanoparticules de TiO_2 sur 1317 produits de la consommation mondiale relevant des nanotechnologies. Ainsi, pour le dioxyde de titane en 2010, on évalue à 6 % la production de nanoparticules.

Dans cette étude, nous allons considérer les propriétés photoélectroniques du dioxyde de titane. TiO_2 est un semi-conducteur qui peut absorber un rayonnement ultra-violet pour créer une paire électron-trou. Ces porteurs de charge vont alors migrer à la surface du matériau pour pouvoir réagir avec l'environnement. C'est cette nouvelle réactivité photogénérée qui est exploitée dans le processus de photocatalyse. De nombreux efforts de recherche sont dirigés vers ce composé pour en faire un photocatalyseur efficace pour la dépollution des eaux ou de l'air, tirant parti de son fort pouvoir oxydant sous irradiation UV et de sa stabilité thermique et chimique. Le dioxyde de titane est également abondamment utilisé dans les cellules solaires à colorant.

Ces deux applications ont suscitées de nombreux travaux visant à comparer l'efficacité des différentes structures du dioxyde de titane. Il semble que la structure anatase soit préférée pour des applications photoélectroniques. Cependant, l'efficacité du matériau ne se limite pas à sa structure, sa réactivité de surface et par conséquent sa morphologie sont également à prendre compte. Malgré les nombreuses études sur l'activité des nanoparticules d'anatase, la disparité des résultats publiés montrent que les mécanismes mis en jeu sont plus complexes qu'il n'y paraît et nécessitent d'explorer plus finement les propriétés physico-chimiques de surface.

Pour étendre encore les champs d'application du TiO_2 en photocatalyse différentes approches de modification de ce matériau sont envisagées, notamment pour élargir la gamme de longueurs d'onde qu'il peut absorber. Le couplage avec des nanoparticules métalliques absorbant dans le visible, telles que les nanoparticules d'or, a été envisagé et les paramètres à optimiser dans ce cas sont la qualité de la dispersion des particules ainsi que celle de l'interface. Des méthodes de préparation de ces hétérostructures issues du domaine de la catalyse existent mais le contrôle de chacune des deux composantes et de l'interface est assez limité. Pour une approche en solution, chacune des composantes oxyde et métal peuvent être fonctionnalisées afin de diriger plus finement la formation de l'hétérostructure. Ainsi l'adsorption de ligands sur chacun des nano-objets en fonction de leur taille et morphologie doit pouvoir être maîtrisée. C'est à partir de ce constat que nous avons défini les grandes lignes de ce travail.

Notre objectif est de synthétiser et d'étudier des nanoparticules d'anatase modèle afin de corrélérer les propriétés de surface aux résultats obtenus en photocatalyse et en photovoltaïque. Une telle approche devrait permettre une meilleure compréhension de ces processus photoélectroniques et de prétendre à une approche plus prédictive de conception de matériaux plus performants. Des nanoparticules d'anatase présentant des morphologies bien définies ont été synthétisées pour disposer d'un large éventail d'objets modèles de réactivité différente. Leur caractérisation de surface a été appréhendée en combinant des outils expérimentaux (spectroscopies *in situ*, dynamique des porteurs de charge, ...) et des outils de chimie théorique pour apporter le plus d'éléments de compréhension possible aux systèmes étudiés. Cette étude à la fois théorique et expérimentale s'est appuyée sur l'expertise des deux laboratoires rattachés à l'école doctorale européenne IDS-FunMat (financement UPMC avec mission d'enseignement) : le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et le laboratoire de Chimie Physique Théorique (CPT) de l'Université de Liège. Ainsi, grâce aux connaissances avancées en synthèse et caractérisations de nanoparticules du LCMCP, en modélisation DFT de clusters du CPT et enfin à de nombreuses collaborations universitaires, nous avons pu apporter un nouvel éclairage à la compréhension des propriétés de surface dont les publications et résultats essentiels sont développés dans les cinq chapitres de ce manuscrit.

Dans une première partie du manuscrit, nous exposerons les choix des méthodes de synthèse. La chimie par voie sol-gel dans des conditions douces a été privilégiée car elle permet d'ajuster de nombreux paramètres de synthèse pour obtenir un contrôle structural, morphologique (faces cristallographiques ou nombre d'arêtes/coins différents) et de taille des nanoparticules. Nous avons exploité des synthèses en milieu aqueux à partir de sels métalliques ou d'alcoxyde de titane, avec ou sans additifs organiques, à des températures relativement douces (< 200 °C) en faisant intervenir aussi bien des méthodes de chauffage traditionnelles (méthodes hydrothermales) que par voie micro-ondes. Cette approche « chimie verte » est plus favorable à l'environnement par l'élimination de solvants organiques et par un chauffage plus rapide moins coûteux en énergie. Nous avons ainsi constitué une banque de nanoparticules d'anatase pure de morphologies modèles et de taille contrôlée.

Dans une deuxième partie, nous étudierons les propriétés photocatalytiques des morphologies modèles d'anatase. Ce chapitre permettra de valider que le contrôle morphologique opéré a un effet significatif sur les performances photocatalytiques et photovoltaïques. A ce stade, il manquera cependant d'outils de caractérisation pour expliquer les différences et l'interprétation sera reprise plus en détails dans le chapitre suivant. Une comparaison entre les réactivités des différentes morphologies dans les deux applications révèle l'importance du choix de la morphologie en fonction de l'application visée et le besoin de bien connaître les propriétés de surface des particules.

C'est pourquoi dans le troisième chapitre nous apporterons des informations sur la nature de la surface des particules modèles. Pour cela, une étude avancée en HRTEM et tomographie a été comparée à des résultats de FT-IR (Fourier Transformation Infrared spectroscopy) *in situ*. Cette technique permet une meilleure appréhension des résultats obtenus en photocatalyse à travers les propriétés acido-basiques de la surface. Pour aller encore plus loin dans la connaissance des sites de surface, l'adsorption de diverses espèces a été faite à l'interface solide/gaz comme solide/liquide. Par ailleurs, des dosages d'espèces radicalaires de l'eau ainsi que l'étude de la dynamique des porteurs de charges permettent de compléter l'étude. Une approche théorique en DFT des surfaces d'anatase

a également été menée puis comparée aux techniques précédentes, notamment afin de caractériser l'acidité des faces cristallographiques de l'anatase.

La dernière partie du manuscrit est consacrée à l'étude d'hétérostructure Au/TiO₂, de plus en plus utilisée dans la littérature comme une approche alternative à la limitation des performances de l'anatase. En effet, l'or peut servir à la fois « d'antenne et de réservoir à électrons », réduisant la probabilité de recombinaison des porteurs de charge et donc améliorant les propriétés photocatalytiques des nanoparticules d'anatase. De plus, les propriétés catalytiques de particules d'or de petite taille supportées sur TiO₂ sont beaucoup étudiées dans la littérature. De nombreuses morphologies d'or synthétisées en milieu aqueux sont d'ores et déjà reportées et étudiées dans la littérature. Une étude théorique de l'adsorption de ligands sur des clusters d'or a alors été menée afin de pouvoir combiner la théorie et l'expérience. Associée à une étude de l'adsorption sélective de molécules organiques sur le dioxyde de titane, cette étude théorique permettra de proposer une stratégie d'élaboration de ces hétérostructures par une accroche *via* un ligand bifonctionnel. Des résultats préliminaires de synthèse sont reportés et comparés à ce qui peut être obtenu avec des approches plus classiques comme la réduction chimique ou sous irradiation UV de sel d'or pour nucléer et faire croître des nanoparticules d'or sur TiO₂.

Ce manuscrit propose la description des résultats que nous avons obtenus en s'articulant autour des publications soumises et acceptées. Chaque publication est introduite et complétée. La littérature rapportée à la fin de chaque chapitre est complémentaire de la bibliographie des articles.

Le chapitre 1, concernant la synthèse des nanoparticules de TiO₂ présente en détails les protocoles choisis et les caractéristiques des échantillons discutés. L'influence du chauffage micro-ondes sur la taille, la structure et la morphologie des nanoparticules de dioxyde de titane est décrite dans une première publication, quelques résultats complémentaires terminent le chapitre.

Le chapitre 2 concernant les propriétés photoélectroniques des morphologies d'anatase comportent deux publications. La première permet la description de l'activité de l'échantillon le plus efficace en photocatalyse et la seconde rapporte l'activité en cellules solaires à colorants de certains échantillons. Les deux publications sont complétées par des résultats supplémentaires. Le chapitre montre le besoin d'une caractérisation expérimentale et théorique plus avancée des surfaces des échantillons.

Dans le chapitre 3, une quatrième publication reprendra les résultats obtenus en photocatalyse pour l'ensemble des morphologies modèles en proposant une étude plus avancée que celle proposée au chapitre précédent, notamment grâce à l'utilisation de la FT-IR *in situ* et de la RPE. Une cinquième publication complétera cette analyse de la surface par l'étude de l'adsorption d'ions HO[•] sur certaines de nos nanoparticules modèles comparée aux calculs DFT sur les surfaces d'anatase.

Le dernier chapitre proposera une sixième publication concernant l'étude théorique de l'adsorption de thiols et phosphines sur des clusters d'or ainsi que les résultats de synthèse sur les composites Au/TiO₂.

Les annexes seront l'occasion de reprendre trois publications supplémentaires que nous n'avons pas intégrées dans le cœur du manuscrit.

Chapitre 1. Contrôle structural et morphologique de nanoparticules de TiO_2

Afin d'obtenir des matériaux à forte activité en photocatalyse et cellules solaires à colorant, des nanoparticules de dioxyde de titane exposant une surface spécifique importante ont été synthétisées.

1. *Choix des méthodes de synthèses pour l'obtention des nanoparticules modèles d'anatase*

Dans ce paragraphe, les méthodes d'élaboration des nanoparticules d'anatase sont présentées et le choix des synthèses par voie sol-gel est justifié.

1.1. *Généralités sur le dioxyde de titane et ses polymorphes*

Le dioxyde de titane est obtenu majoritairement à partir de roches et de sables sous forme d'oxydes mixtes, souvent associé au fer^{1,2}. Les principaux producteurs sont l'Australie, le Canada, l'Afrique du Sud et la Norvège³. La transformation de ces minerais s'opère deux principales techniques industrielles^{4,5,6} : le procédé sulfate⁷ et le procédé au chlore⁸. Ces méthodes d'obtention nécessitent des températures de chauffage parfois supérieures à 800 °C et ne sont pas adaptées à un contrôle fin de la structure, de la taille, de la morphologie, de la texture et de l'état de surface de TiO_2 comme recherché dans cette étude. Nous allons donc explorer d'autres méthodes de synthèse.

Le dioxyde de titane présente principalement trois structures cristallines, observables également dans la nature sous forme de macrocristaux⁹. Il a été montré par calorimétrie^{10,11} et modélisations numériques^{12,13} que la phase thermodynamiquement stable est le rutile. Les deux phases métastables sont la brookite et l'anatase. Chauffer à une température supérieure à 400 °C des particules mésoscopiques d'anatase et de brookite conduit ainsi à leur transformation en rutile. Cependant, à l'échelle nanométrique, l'enthalpie libre de formation de la surface (coût énergétique pour former cette surface) n'est plus négligeable devant l'enthalpie libre de formation du massif. Cette enthalpie libre de surface est dépendante de la structure cristalline et ainsi l'ordre de stabilité énergétique des trois polymorphes s'en trouve changé.

Pour des nanoparticules, l'enthalpie libre de formation est en fait très proche pour les trois structures. D'après *Banfield et al.*, une étude basée sur une analyse thermodynamique a montré que pour des particules isotropes de 11 nm de rayon, l'anatase devient la phase la plus stable, la brookite pour des particules de 11 à 35 nm de diamètre et le rutile pour des tailles supérieures (Fig I.1.)^{14,15}. L'écart énergétique entre les trois polymorphes reste toutefois faible est l'un des premiers défis sera donc le contrôle structural des nanoparticules.

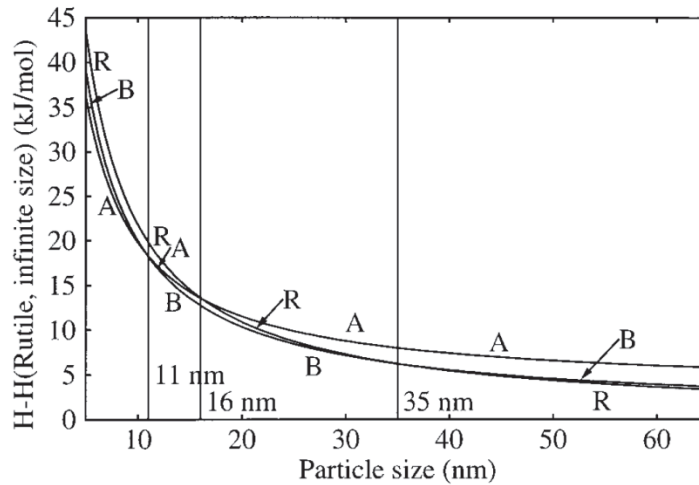


Figure I.1. Enthalpie de formation des polymorphes d'anatase en fonction de la taille de la particule¹⁴

L'anatase cristallise dans un système quadratique (tétragonal) avec une population de 4 unités formulaires par maille et une coordinence de 6 pour chaque Ti de la maille (Fig. 1.2.). Cette structure peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres TiO₆ liés par les arêtes. Ceci explique pourquoi il s'agit de la phase cinétiquement favorisée : du point de vue statistique, la configuration la plus probable pour lier deux précurseurs en un dimère [Ti₂(OH)₈(OH)₂]⁰ est un chaînon coudé comme observé dans la structure anatase (et non en chaînon rectiligne pour le rutile par exemple, Fig I.2)¹⁶.

L'enchaînement des octaèdres défini par la structure du matériau ne préjuge pas des différentes faces cristallines exposées en surface.

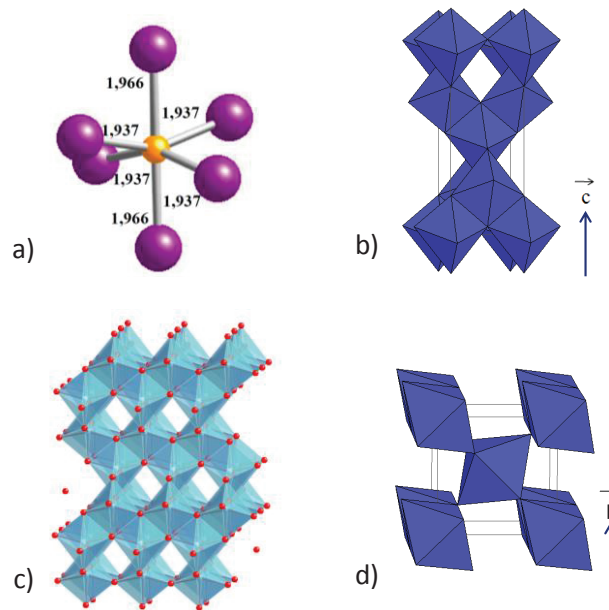


Figure I.2. a) Polyèdre de coordination avec les distances interatomiques en Angstrom pour la structure anatase b) Maille de la structure anatase c) Enchaînement en zig-zag des polyèdres pour la structure anatase d) Maille de la structure rutile

Il est important pour cette étude de bien définir les familles de faces que présente usuellement la structure anatase. On notera la face {hkl} en se référant en réalité à la famille de faces à laquelle elle

appartient de par les symétries imposées par le groupe d'espace $I4_1/amd$) (les directions **a** et **b** sont équivalentes et différentes de **c**). Par exemple, la face $\{101\}$ réfère à la famille composée des huit faces (101) , (011) , (-101) , $(10-1)$, $(0-11)$, $(01-1)$, $(-10-1)$, $(0-1-1)$.

Par modélisation, la face $\{101\}$ est calculée être la face la plus stable de l'anatase. Il a été montré avec une construction de Wulff que la morphologie la plus stable est une bipyramide à base carrée exposant principalement la face $\{101\}$ pour construire les faces latérales des bipyramides (les 8 faces décrites au-dessus). Cependant, la bipyramide est tronquée et expose sur les sommets la face $\{001\}$ (ie les faces (001) et $(00-1)$, Fig. I.3.a).^{17,18}

On trouve ainsi dans la nature des macrocristaux d'anatase sous forme de bipyramides tronquées (Fig I.3.b). La couleur du cristal naturel varie du jaune brun au bleu métallique selon le taux et/ou la nature des impuretés (le gap étant d'environ 3,2 eV pour l'anatase^{19,20}).

Le mot « anatase » vient du grec *anatsis* qui signifie « élancement ». En effet, les cristaux se présentent sous cette forme allongée mais le nom est aussi associé à l'anisotropie de la maille d'anatase plus grande que la maille quadratique du rutile (Fig. I.2.d).

La troisième face qui est usuellement reportée pour l'anatase est la $\{100\}$, non observée dans le cas d'une bipyramide tronquée parfaite. Les bipyramides d'anatase peuvent présenter au niveau de leur base une marche $\{100\}$.

Les faces seront présentées plus en détails au chapitre 3, avec l'étude réalisée en DFT sur les surfaces de l'anatase.

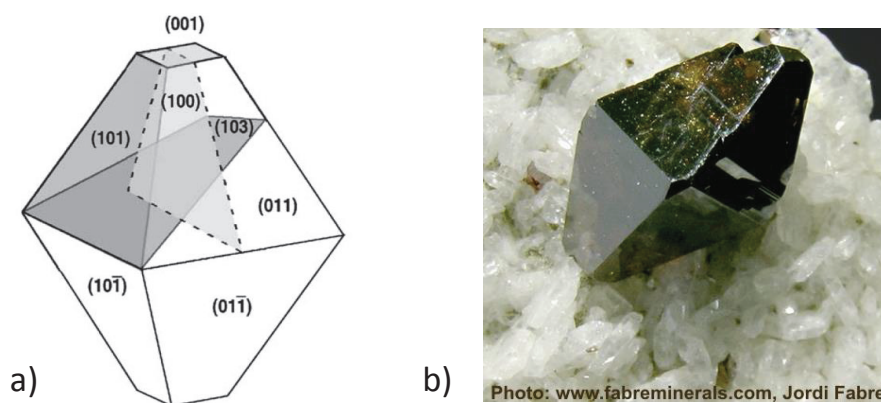


Figure I.3. a) Représentation schématisée d'une cristallite d'anatase avec indexation de la nature des faces cristallographiques désignées par leurs indices de Miller¹⁸ b) Cristal naturel d'anatase

L'enjeu du chapitre est ainsi de synthétiser des nanoparticules d'anatase pure mais exposant des faces cristallographiques différentes. Nous essaierons notamment de nous éloigner de la morphologie en bipyramide tronquée pour pouvoir étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés photoélectroniques des nanoparticules.

1.2. La synthèse de nanostructures de TiO_2 : état de l'art

Afin d'étudier le rôle de la surface exposée par les particules d'anatase en photocatalyse comme dans les cellules solaires à colorant, nous avons besoin de réaliser un contrôle structural et morphologique. Les méthodes de synthèse permettant ce contrôle vont être présentées rapidement et nous justifierons la méthode retenue, à savoir le procédé sol-gel.

1.2. a. Les méthodes de synthèse

La synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane peut être réalisée à travers des méthodes variées, abondamment décrites dans la littérature²¹. Le but n'est pas ici d'être exhaustif, cela étant d'ailleurs impossible dans le cadre du manuscrit : l'utilisation de mots clés « titanium dioxide synthesis » sur *isiWeb of Knowledge* conduisant à plus de 600 publications rien que pour l'année 2012.

*Méthodes industrielles*⁴⁻⁸. Le procédé au chlore est le procédé le plus utilisé dans l'industrie pour obtenir des particules de TiO_2 . Cependant, il ne permet pas d'obtenir l'anatase, contrairement au procédé sulfate. Le procédé sulfate répond à une industrie plus verte et moins contraignante du point de vue de la sécurité car, contrairement au procédé chlore, il n'utilise pas le précurseur TiCl_4 . Le procédé sulfate permet l'extraction du titane à partir de davantage de minerais naturels. A partir du minerai, TiOSO_4 est obtenu par réaction avec l'acide sulfurique. L'hydrolyse de ce précurseur et son traitement en température suivis d'étapes de calcination, séchage et broyage conduit à la formation de particules d'anatase. Ce procédé ne permet cependant pas un contrôle fin de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'anatase, notamment à cause des étapes en température.

*Méthodes micellaires*²²⁻²⁴. On peut exploiter les micelles et micelles inverses de surfactants organiques comme moule pour former des nanoparticules de TiO_2 . L'ajustement du ratio des concentrations en surfactant et précurseur permet un contrôle de la taille des nanoparticules. Le fait que les organisations micellaires diffèrent selon la concentration en surfactant, la température, le pH et la force ionique pourrait être utilisé à notre avantage pour faire varier les morphologies. Le problème est que ces méthodes conduisent à des phases amorphes qu'il faut ensuite calciner pour obtenir de l'anatase (600 °C) ou du rutil (900 °C). Le chauffage à de haute température conduit de plus ici à une croissance et une agglomération des particules non souhaitée dans cette étude.

L'oxydation directe²⁵⁻²⁷ du titane métallique par H_2O_2 , les *dépôt chimique et physique en phase vapeur*²⁸⁻³⁰, les voies *sonochimiques*³¹ ou encore l'*électrodéposition*³² sont des méthodes de synthèse impliquant des hautes températures et/ou un substrat et elles ne peuvent être transposées à l'obtention de poudre non agrégée présentant une morphologie unique de nanoparticules identifiable. Le contrôle structural, morphologique et de taille n'est donc pas réellement envisageable avec ces méthodes. Nous nous sommes donc tournés vers un procédé couramment utilisée dans notre laboratoire : le procédé sol-gel¹⁶.

1.2. b. Le procédé sol-gel

Ce procédé versatile permet d'obtenir des matériaux divers : films minces par spin ou dip-coating, céramique, aérogel ou poudre céramique...^{16,21} Il consiste en une réaction d'hydrolyse puis de condensation de précurseurs en solution à basse température (< 200 °C). Les précurseurs sont soit des alcoxydes métalliques comme Ti(OR)_n ou Ti{OCH(CH₃)₂}₄ soit des sels de métaux comme TiCl₄.

La polymérisation de tels précurseurs conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel d'oxyde. Ce procédé permet un véritable contrôle, comme nous allons le détailler par la suite, de la structure, de la morphologie et de la taille des particules. Considérons d'abord un processus hydrolytique.

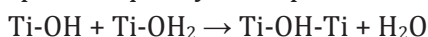
Du fait de la forte polarité des molécules d'eau ($\mu = 1,84$ D) et de leur caractère dissociant ($\epsilon = 78,5$), un sel métallique se dissout dans l'eau pour former un complexe hydraté [Ti(OH₂)₆]⁴⁺. Cette espèce est un complexe dans lequel l'effet donneur σ du ligand aquo est exalté par le caractère polarisant du cation. La liaison O-H est alors plus faible et l'atome d'hydrogène est rendu plus acide. Des équilibres entre les différentes formes s'établissent en solution :



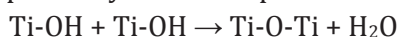
Par déprotonation successive, on passe de ligands uniquement aquo (H₂O) à un complexe aquo-hydroxo (HO⁻). Par conséquent, la charge positive du complexe métallique est abaissée. Ces équilibres dépendent du pouvoir polarisant du cation et de l'acidité du milieu. Dans le cas du titane, la forte polarisation des molécules d'eau par l'ion Ti⁴⁺ dans les complexes [Ti(OH₂)₆]⁴⁺ provoque spontanément son hydroxylation, c'est-à-dire l'apparition de groupements hydroxo dans la sphère de coordination, même en milieu assez acide. Par contre, la déprotonation des ligands hydroxo n'est pas observé pour le Ti(IV). La formation de complexe de coordination à sphère interne par complexation d'ions en solution comme les chlorures par exemple, peut également se produire dans certaines conditions et changer les équilibres en solution.

Du fait du caractère électrophile du Ti(IV) et du pouvoir nucléophile du ligand hydroxo, les monomères vont pouvoir condenser par formation de ponts oxygénés entre les cations selon deux types de réaction :

- la condensation entre complexes aquo-hydroxo par mécanisme d'olation :



- la condensation entre complexes hydroxo-oxo par mécanisme d'oxolation :



Tant qu'il existe des complexes chargés, la condensation est toujours limitée à la formation de polycations mais ce comportement est peu observé dans le cas du titane du fait de sa forte acidité. Lorsque le pH de la solution permet l'existence de complexes de charge nulle comme [Ti(OH₂)₂(OH)₄]⁰, la condensation est illimitée et conduit à la formation d'un solide.

Dans le cas de précurseurs alcoxydes Ti(OR)_n, l'hydrolyse, dont la cinétique est modifiée par rapport à celle d'un sel métallique, conduit à la libération d'alcool. Ainsi, le milieu n'est plus rigoureusement totalement aqueux pour les synthèses à partir d'isopropoxyde de titane. Il est possible de substituer le groupe -OR par d'autres agents complexants tels que les ions acétates ou acétylacétonates, dans le but de contrôler la réactivité du précurseur vis-à-vis de l'hydrolyse.

En milieu organique (synthèses solvothermales), le contrôle en taille et morphologie est efficace^{31,32} mais ces synthèses solvothermales ne sont pas toujours adaptées pour réaliser ensuite les tests photocatalytiques qui nécessitent une surface « propre » et une bonne redispersion des particules en milieu aqueux.

1.2. c. Contrôle cinétique et thermodynamique lors des synthèses sol-gel

La précipitation peut être décrite par quatre étapes qui conduisent à la formation du solide selon le modèle de Lamer, présenté Fig I.4.³³

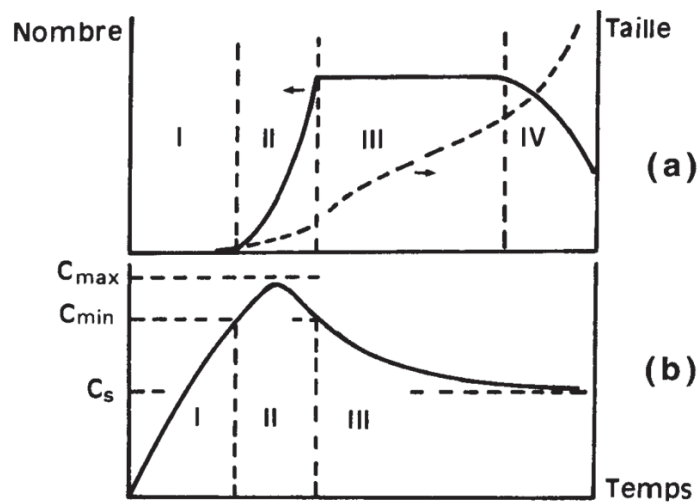


Figure I.4. Modèle de Lamer décrivant a) le nombre et la taille de particules en fonction du temps et b) la concentration en précurseur de charge nulle en fonction du temps. Les étapes I, II, III et IV correspondent respectivement aux étapes d'induction, germination, croissance et mûrissement décrites ci-dessous.¹⁶

Induction. La première étape d'induction consiste en la formation du précurseur de charge nulle $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^0$. Elle peut-être initiée par un changement d'acidité, de concentration ou de température. D'autres précurseurs de charge nulle peuvent être envisagés selon la composition du mélange réactionnel. Par exemple, la présence de chlorures dans le milieu peut conduire à l'obtention du précurseur de charge nulle $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^0$, favorisant l'obtention de la brookite plutôt que l'anatase.³⁴

Nucléation (ou germination). Lorsque le précurseur atteint une concentration limite, des germes se forment en un processus explosif : la concentration en précurseur chute brutalement et la germination s'arrête. Les germes créés peuvent croître ou se dissoudre selon leur rayon. Un modèle s'appuyant notamment sur le rayon critique au-delà duquel le germe n'est plus stable est présenté par Jean-Pierre Jolivet.¹⁶

Si on considère la formation de germes P_n à partir de n précurseurs P ($nP \rightarrow P_n$), la variation d'enthalpie libre de formation de germes comprend deux termes. Le premier décrit la différence de potentiel chimique entre le précurseur en solution et celui lorsqu'il constitue le solide. Si l'on assimile activité et concentration, ce terme peut s'écrire $\Delta G_{vol} = -nkT \ln S$ avec $S = c/c_{sat}$ rapport de sursaturation ($S > 1$ si la nucléation suit le modèle de LaMer). Le second terme qui représente l'énergie nécessaire à la création de la surface, peut s'écrire γA avec γ la tension interfaciale et A l'aire du solide.

On peut donc écrire l'enthalpie de formation du germe comme la somme de ces 2 termes :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{vol}} + \Delta G_s = -nkT \ln S + \gamma A.$$

On voit que l'on a compétition entre ces 2 termes et le germe dont l'énergie de surface est la plus faible est thermodynamiquement favorisée. Sur l'étape de nucléation apparaissent donc des leviers possibles pour le contrôle du système : la température et la concentration. Un troisième paramètre que l'on peut utiliser est l'acidité de la solution : le changement de pH va modifier la valeur de γ et influencer sur la valeur de l'enthalpie libre de formation du germe.

Nous n'avons pour le moment considéré que la thermodynamique du système mais la température et la concentration vont également jouer sur la cinétique de nucléation. Une augmentation de la température n'est notamment pas nécessairement associée à une nucléation plus rapide. A plus haute température, la rencontre entre deux molécules de précurseurs de charge nulle est favorisée, la cinétique n'est plus limitée par la diffusion des espèces. En revanche, à plus haute température, la barrière énergétique pour former des nucléi stables devient trop importante, ce qui provoque une diminution du taux de nucléation.

Finalement, on retiendra que la versatilité du procédé sol-gel permet dès l'étape de nucléation un contrôle thermodynamique et cinétique du système à travers les paramètres que sont la température et les concentrations. Tout ce qui va modifier les énergies de surface ou les interactions entre les espèces en solution comme l'acidité, les contre ions alors ajoutés ou des surfactants peuvent également modifier les objets synthétisés.

Croissance. Les germes peuvent croître tant que la concentration en précurseur de charge nulle reste supérieure à la solubilité du solide. Décorréler cette étape de la nucléation est délicate mais d'importance puisque cela permet une faible dispersité de taille des particules. En effet, si l'étape de croissance est concourante de celle de nucléation, toutes les particules n'auront finalement pas la même taille, si l'on considère que la croissance se fait de façon équivalente sur les germes quelle que soit leur taille. En revanche, si ces deux étapes sont découplées, alors tous les germes verront leur croissance débiter au même moment et la dispersité de taille en sera améliorée. La taille moyenne des particules, elle, dépendra de la quantité de germes, donc de la concentration en précurseur (Fig I.5).

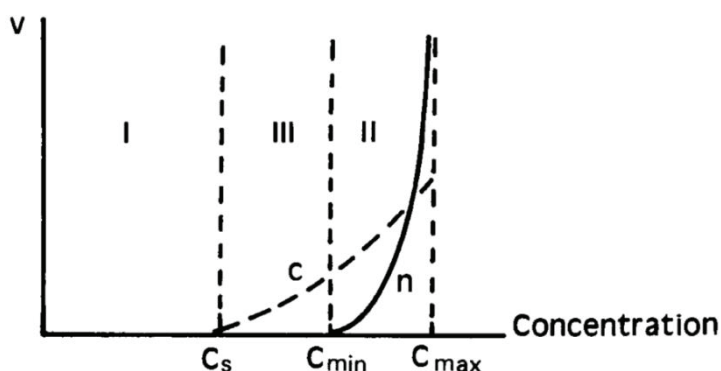


Figure I.5. Influence de la concentration en précurseur sur les vitesses v de nucléation et de croissance reportées dans la Fig. 1.4.¹⁶

Dès cette étape les cinétiques de croissance peuvent ne pas être équivalentes dans toutes les directions. Les directions correspondant au vecteur normal des faces les plus réactives pourraient croître en premier lieu³⁵ et l'on pourrait donc obtenir des objets anisotropes. Leur devenir dépend ensuite de leur stabilité thermodynamique et leur existence peut être remise en question durant l'étape de murissement.

Murissement. La dernière étape est l'étape de vieillissement qui permet au système d'accéder à un état plus stable thermodynamiquement. Ce phénomène peut conduire à l'augmentation de la taille des particules (les petites particules se dissolvent au profit des plus grosses). Le moteur de cette réaction est la diminution de l'énergie interfaciale et est appelé murissement d'Oswald. Il peut aussi y avoir une évolution des particules issues de l'étape de croissance instables thermodynamiquement *via* des processus d'agrégation orientée.^{36,37} Au cours de cette étape, la cristallisation d'une phase amorphe ou un changement de phase cristalline peuvent également être observés. Dans ce cas, deux types de mécanismes sont décrits : la dissolution-recristallisation ou le réarrangement *in situ* (les phases métastables sont obtenues en premier lieu).

La description du modèle nous permet d'extraire les paramètres pertinents pour jouer sur la cinétique et la thermodynamique lors des synthèses comme la concentration en précurseur, l'acidité, la température ainsi que l'ajout d'espèces en solution qui peuvent modifier les équilibres chimiques en solution.

Concentration. La concentration est un paramètre permettant notamment le contrôle de taille des particules. L'expérience du laboratoire et quelques essais préliminaires ont montré que l'on n'obtenait pas de changement notable de taille ou de morphologie avec ce paramètre pour les synthèses d'anatase que l'on va rapporter et on n'étudiera pas en tant que telle cette variable.

Acidité. La modification du pH dans le milieu permet tout d'abord d'obtenir plus ou moins facilement le précurseur de charge nulle (Fig. 1.6.).

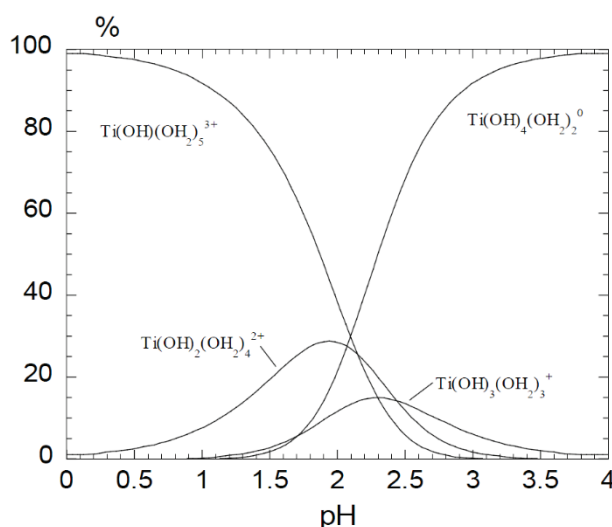


Figure I.6. Diagramme de distribution des complexes Ti^{IV} en fonction du pH.⁷⁰

Dans le cas du titane, le précurseur de charge nulle conduit à la précipitation d'une phase amorphe qui évolue selon deux mécanismes distincts vers un solide cristallin. Le premier est la dissolution-recristallisation de l'amorphe, favorisé dans le domaine de pH où la solubilité de l'amorphe est

grande. Cependant, comme reporté dans la publication suivante, ce mécanisme de dissolution-recristallisation favorise la formation du rutile. Le second mécanisme est une cristallisation *in situ* de l'amorphe, qui permet d'obtenir des nanoparticules d'anatase dont on peut contrôler la morphologie et la taille. Les surfaces des nanoparticules vont être plus ou moins chargées en fonction de la valeur du pH, ce qui permet de moduler la valeur de l'énergie de surface et donc de contrôler la taille des particules. La valeur du pH de la suspension gouverne également la stabilité de la dispersion par les forces électrostatiques.^{38,39} Lorsque l'on modifie le pH, on ajoute également des contre-cations qui vont pouvoir eux-mêmes jouer un rôle dans la synthèse. Ils peuvent intervenir dans la sphère de coordination du précurseur, être adsorbés sur les particules ou encore écranter les interactions électrostatiques).⁴⁰

Température et mode de chauffage. En modifiant la température (et de fait la pression), on peut modifier la structure, la taille, la morphologie et l'état d'agrégation des particules. Les synthèses hydrothermales sont réalisées à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau.

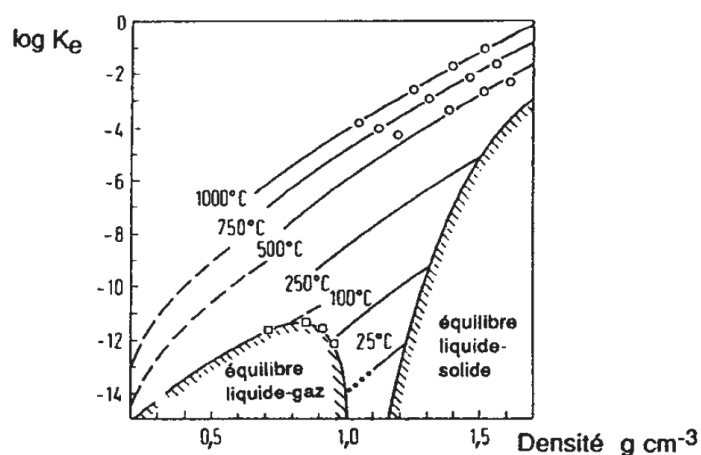


Figure I.7. Effet de la température sur le produit ionique et la densité de l'eau.¹⁶

Cela permet une modification des propriétés du solvant. Dans le cas de synthèses hydrolytiques, l'eau solvant se comporte comme une base et permet la précipitation d'un solide dans des conditions d'acidité où le précurseur de charge nulle ne se forme pas ($\text{pH} < 1$ dans notre cas). Ces synthèses en milieu acide à chaud sont appelées thermolyses. Le produit ionique de l'eau K_e augmente fortement avec la température ce qui conduit par ailleurs à la réduction de l'échelle d'acidité (Fig. I.7).¹⁶ La densité de l'eau est également réduite, modifiant ainsi les cinétiques de réaction. Enfin, la constante diélectrique est abaissée, ce qui a pour conséquence d'atténuer le caractère dissociant de l'eau.¹⁶

Précurseur de titane. Les cinétiques d'hydrolyse dépendent du précurseur utilisé. Par exemple, utiliser un précurseur de Ti(III) plutôt que de Ti(IV) permet à nouveau d'élargir les possibilités.⁴¹ Il existe également des précurseurs dont le centre métallique est protégé contre l'hydrolyse comme les complexes de lactates⁴² $[\text{CH}_3(\text{CHO})\text{CO}_2\text{NH}_4]_2\text{Ti}(\text{OH})_2$. Nous utiliserons dans les synthèses exposées dans ce chapitre trois précurseurs courants de Ti(IV) : TiCl_4 , l'isopropoxyde de titane et l'acide peroxotitanique.

Additifs organiques. Des molécules organiques peuvent être ajoutées pendant la synthèse pour jouer sur l'ensemble des 4 étapes décrites précédemment, que ce soit en complexant le précurseur de titane ou en s'adsorbant sur les germes ou sur des faces de nanoparticules formées.^{43,44}

Nous avons précisé dans cette sous-partie pourquoi nous avons choisi la chimie sol-gel en conditions douce et voie hydrolytique pour nos synthèses ainsi que les paramètres que l'on peut faire varier pour obtenir un contrôle structural, de taille et morphologique des nanoparticules de TiO_2 . Dans la sous-partie suivante, nous présentons les synthèses réalisées pendant la thèse.

2. Synthèses des nanoparticules modèles d'anatase

Nous avons sélectionné des synthèses réalisées par procédé sol-gel qui permettent d'obtenir des nanoparticules d'anatase pure exposant des surfaces variées. Nous présenterons ces synthèses, des conditions les plus proches des conditions géothermales aux plus éloignées.

2.1. Hydrolyse de TiCl_4 puis chauffage conventionnel

2.1. a. Protocole de ApH4 : bipyramides tronquées d'anatase

L'une des premières synthèses que l'on a étudiée est l'hydrolyse dans des conditions d'acidité « douce ». Nous appellerons « conditions d'acidité douce » ou « mild acidic conditions » les synthèses en milieu aqueux pour lesquelles le pH avant chauffage peut être compris entre 0 et 6.

Les paramètres repérés en gras sont des paramètres dont nous avons étudié l'influence sur la structure, la morphologie et la taille des particules.

Protocole de ApH4.

- Dans un bain de glace et sous agitation, introduire goutte à goutte à l'aide d'une liquipette 11 mL de TiCl_4 dans 89 mL d'une solution de HCl (3 mol.L⁻¹).
- Dans un flacon de 500 mL, verser 50 mL de la solution ainsi préparée.
- Ajuster le pH du mélange réactionnel à **4** et le volume global à 500 mL à l'aide d'une solution de soude ([NaOH] = 1 ou 3 mol.L⁻¹) et d'eau déionisée (la concentration finale est alors [Ti] = 0,1 mol.L⁻¹).
- Contrôler la stabilisation du pH pendant au moins 15 minutes puis placer la solution à l'**étuve** pendant **48 h à 95 °C**
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ([HNO₃] = 3 mol.L⁻¹) et une dernière fois à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyer finement.

L'hydroxylation du titane est immédiate après ajout de la soude : on observe une suspension blanche. Si la précipitation est quasi-instantanée, la cristallisation du solide n'a pas immédiatement lieu et une phase amorphe est formée. Le chauffage permet de cristalliser *in situ* cette phase amorphe. Le lavage à l'acide nitrique permet de dissoudre totalement l'amorphe qui pourrait rester en suspension après évolution à 95 °C.

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) indique la présence minoritaire de brookite (Fig. I.8.). En annexe est reportée la méthode permettant d'obtenir à partir d'un tel diffractogramme la proportion de brookite par rapport à l'anatase (et de même avec le rutile). Dans le cas présent, on trouve environ 15 % de brookite dans notre échantillon. La brookite est effectivement dans la littérature classiquement obtenue conjointement à l'anatase sur les domaines de pH compris entre 2 et 6.

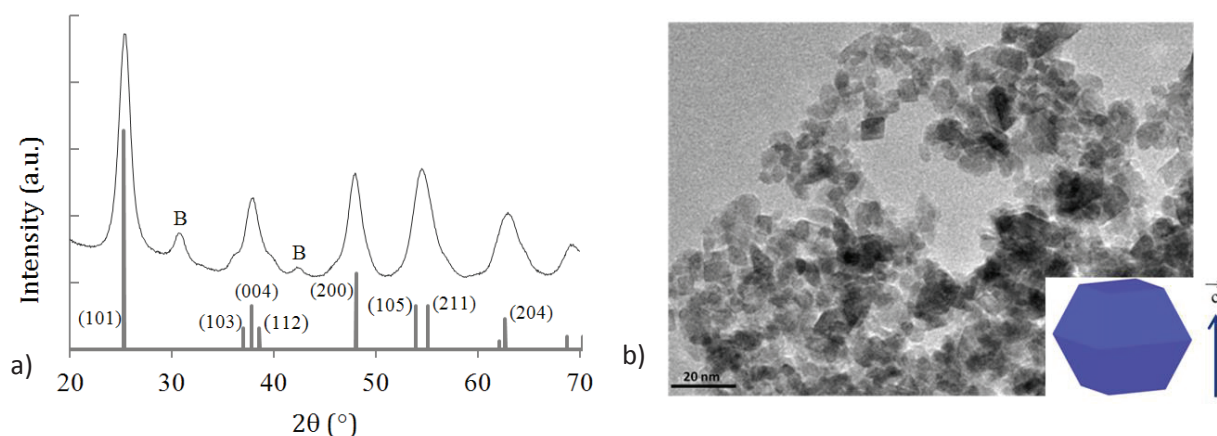


Figure I.8. a) Diffractogramme de l'échantillon *ApH4* avec indexation des pics de l'anatase⁴⁵. Les pics associés à la structure brookite sont indiqués par un B.⁴⁶ b) Image TEM des particules *ApH4* et représentation de la morphologie correspondante calculée à partir du diffractogramme.

En utilisant la formule de Debye-Scherrer, on mesure une taille moyenne (cf Publication 1) de particule de 8 nm : on calcule 8,5 nm pour la dimension normale à la face {101}, 8,8 nm pour celle normale à {004} et 6,8 nm pour celle normale à {200} (erreur de 5%). Ainsi le seul examen du diffractogramme nous permet de conclure à des particules relativement isotropes et à une morphologie modèle représentée figure I.8.

L'observation au MET des nanoparticules déposés sur le film de carbone de la grille donnent une projection 2D d'un objet 3D. Ainsi, une bipyramide à base carrée peut apparaître comme un hexagone, un carré, un losange (Fig I.9)... Pour cette même raison, la taille moyenne observée des particules est parfois trouvée plus petite que celle calculée par Debye-Scherrer (erreur de mesure de 10%). Ainsi, nous obtenons des particules qui peuvent correspondre à une morphologie de bipyramides tronquée mais avec une dispersité difficile à évaluer.

L'analyse des clichés de microscopie électronique à transmission (MET, cf *Experimental Data* des publications) ont permis de déterminer une taille moyenne des nanoparticules de 9 nm. La taille moyenne des particules obtenue à partir des clichés est ainsi en bon accord avec les dimensions issues du diffractogramme. On a donc bien des particules monocristallines (une particule ne comprend qu'une cristallite). La morphologie obtenue est compatible avec des cristaux bipyramidaux à base carrée tronqués d'anatase, comme proposé par le modèle Fig I.8.

On obtient une surface spécifique par adsorption/désorption de diazote relativement grande de $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, intéressante pour les tests photocatalytiques notamment. La redispersion dans l'eau de ces particules une fois obtenues sous forme de poudre est facile par simple agitation ou sonication. Sauf mention contraire, cela sera vrai pour tous les échantillons présentés.

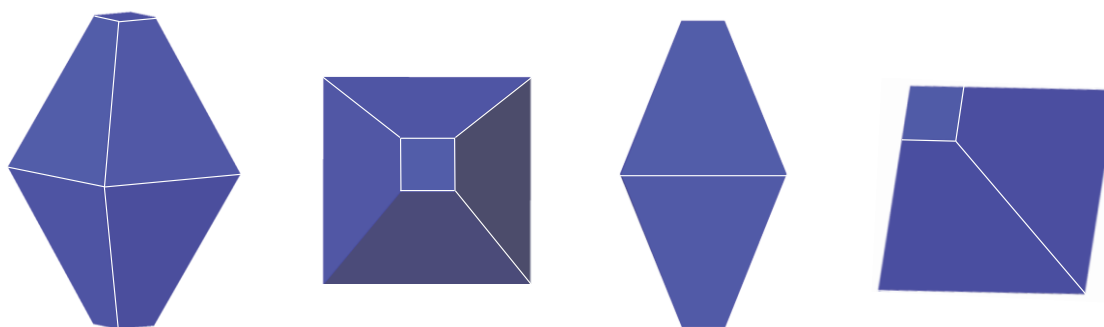


Figure I.9. Projections 2D possibles de bipyramides tronquées comme observables sur les clichés MET.

Finalement, la morphologie obtenue est assez proche de ce que l'on peut trouver dans la nature et on retrouve logiquement la morphologie thermodynamiquement la plus stable. En effet, les conditions de chimie douce que l'on utilise sont proches des conditions géothermales conduisant aux minerais d'anatase naturels.

Cependant, la présence de la brookite est ici handicapante pour pouvoir par la suite comparer les propriétés photoélectroniques entre les particules d'anatase. Les deux phases métastables n'ont pas, à cause des différences dans leur structure, la même efficacité en photocatalyse ou en photovoltaïque. Or, ce que nous cherchons à montrer est avant tout l'influence de la nature de la surface pour des particules de même structure, l'anatase. Pour éviter la formation de brookite, la première des solutions est d'exploiter la versatilité du procédé sol-gel. Les paramètres notés en gras dans le protocole précédent peuvent avoir une influence sur la structure obtenue d'après ce que nous avons expliqué à travers les mécanismes décrits en I.1.

2.1. b. Evolution structurale et de taille avec l'acidité

Nous avons étudié l'évolution de la structure et la taille des nanoparticules lorsqu'on modifiait l'acidité du milieu pour le protocole d'ApH4. Nous avons exploité la gamme de pH de 2 à 6. Nous n'avons pas augmenté le pH (du milieu avant l'étape de murissement) au-delà de 6 puisque se forment alors des titanates (ou précurseurs de titanate), présentant une structure lamellaire avec des cations intercalant stabilisant les feuillets. Pour des pH inférieurs à 2, le rutile est favorisé comme rapporté en détails dans l'article 1. A un pH inférieur à 1, le précurseur de charge nulle n'est pas présent. Dans l'article 1, une comparaison des solides obtenus dans des conditions de thermolyse acide et d'hydrolyse classique est faite.

La proportion d'anatase augmente avec le pH de synthèse (Fig. I.10). Cette observation est conforme à des travaux antérieures.^{39,47} Augmenter le pH permet également d'augmenter la taille des particules. En effet, le point isoélectrique (PIE) de l'anatase est autour de 5,5. En approchant cette valeur, la contribution de l'énergie de surface dans la stabilisation thermodynamique des nanoparticules devient de plus en plus importante. En effet, pour des pH loin du PIE, la surface des oxydes est chargée, ce qui a pour conséquence d'abaisser la tension interfaciale et de limiter les phénomènes de mûrissement d'Oswald. On obtient alors des particules de taille d'autant plus petite après murissement d'Oswald⁴⁰ que l'on s'écarte du PIE.

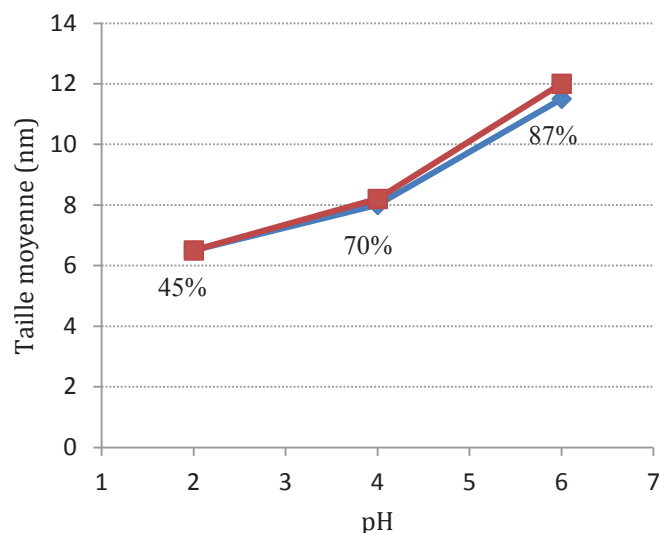


Figure I.10. Evolution de la taille des particules en fonction du pH (en rouge taille déduite de la DRX et en bleu du MET). Les pourcentages indiquent la proportion d'anatase dans le mélange de phases.

2.1. c. Contrôle structural et de taille avec la température

Le second paramètre que l'on peut modifier est la température (Fig I.11). Nous avons placé les flacons dans l'étuve après obtention de l'amorphe à 95, 120 et 145 °C pendant 48 h. La proportion d'anatase, notamment à basse température, augmente nettement avec le pH.

L'augmentation de la taille moyenne des particules avec le pH observée à 95 °C est moins importante à plus haute température. Ceci peut être expliqué par l'« écrasement » de l'échelle de pH par l'augmentation du K_e avec T (cf Fig I.7).

Dans tous les cas, la température joue un rôle prépondérant pour le contrôle structural mais ne semble pas permettre une variation de taille conséquente sans l'accompagner d'une variation d'acidité. La publication 1 rapporte les tailles obtenues sur une plus grande gamme de température ainsi que le détail des ratios de chaque polymorphe.

Avec ces synthèses, nous ne sommes pas parvenus à obtenir de l'anatase pure. Il nous reste cependant un paramètre dans le protocole sur lequel nous pouvons jouer : le mode de chauffage, c'est-à-dire la source d'énergie.

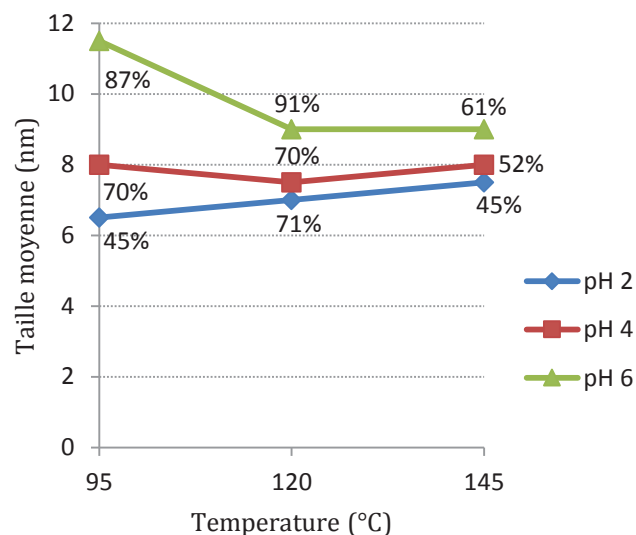


Figure I.10. Evolution de la taille des particules d'anatase en fonction de la température et du pH. Les pourcentages indiquent la proportion d'anatase dans le mélange de phases.

2.2. Hydrolyse de TiCl₄ puis chauffage micro-ondes

2.2. a. Le four micro-ondes en chimie

Depuis une vingtaine d'années, l'utilisation de chauffage micro-onde en chimie organique^{48,49} comme, plus récemment, en chimie inorganique^{50,51} s'est répandue dans les laboratoires académiques et industriels. Un chauffage micro-ondes permet non seulement de réduire les temps de synthèse (Fig I.11.a) mais aussi le coût énergétique de ce chauffage (pour des utilisations domestiques, une économie d'énergie jusque 80 % peut être atteinte).^{52,53} De nombreuses études reportent des rendements améliorés, une reproductibilité accrue et des réactions parasites évitées par rapport à un chauffage conventionnel.⁵⁴⁻⁵⁶

Le rayonnement micro-ondes est une onde électromagnétique dont la fréquence se situe dans la gamme 0,3 – 300 GHz (la gamme de longueurs d'onde associée est centimétrique à métrique). Cependant, une large partie de cette gamme est utilisée pour les télécommunications et c'est pourquoi les fours micro-ondes domestiques comme de laboratoire opèrent par réglementation uniquement à 2,45 GHz (0,10 µeV pour 2,45 GHz).

A cette fréquence, l'énergie du photon émis n'est pas suffisante pour briser une liaison chimique. Elle est même plus faible que l'énergie du mouvement brownien (qui correspond pour 20 °C à environ 25 meV, ce constat reste valable même pour 300 GHz, soit environ 1,25 meV). Ainsi, ce ne sont pas *a priori* les micro-ondes qui vont provoquer des réactions chimiques mais plutôt le chauffage qu'elles provoquent.

Le chauffage peut être induit par la composante électrique d'une onde électromagnétique de deux façons différentes : la polarisation dipolaire et la conduction ionique. En effet, l'application du champ micro-onde provoque l'alignement des dipôles et des ions avec celui-ci. Or, on applique un champ oscillant et chaque réalignment alors des dipôles et des ions provoquent une dissipation d'énergie

sous forme de chaleur. La capacité à chauffer efficacement le milieu va ainsi dépendre de l'interaction entre ce champ et les espèces qui y sont sensibles. Si elles n'ont pas le temps de se réaligner avec le champ entre chaque oscillation, le chauffage ne sera pas efficace ; si elles se réorientent trop rapidement avec le champ, il en est de même. C'est pour cela que la valeur de 2,45 GHz a été choisie car elle permet un bon compromis entre ces deux comportements limites.

L'interaction d'une espèce avec les micro-ondes est souvent caractérisée par son facteur de perte $\tan \delta$ qui est égal au rapport ϵ''/ϵ' . ϵ'' correspond à la partie imaginaire de la permittivité et à l'efficacité de la conversion de l'irradiation électromagnétique en chaleur et ϵ' pour la partie réelle permet de décrire la polarisation de l'espèce sous champ électrique. Ainsi, plus $\tan \delta$ sera grand et plus efficace sera le chauffage micro-ondes. Pour donner quelques exemples à 2,45 GHz sur des solvants usuels, l'hexane présente un facteur de perte de 0,02 et ne permettra pas une absorption des micro-ondes. L'eau ne présente seulement qu'un facteur de perte de 0,12. En effet, la fréquence de relaxation de l'eau est autour de 20 GHz donc à cette fréquence, ϵ'' est petit et ϵ' est grand. Un solvant efficace à 20 °C serait l'éthylène glycol avec $\tan \delta = 1,35$ (Fig. I.12.a).

Comparativement à un chauffage micro-onde, un chauffage conventionnel est moins efficace à plusieurs titres. D'un point de vue du coût énergétique, le chauffage en four micro-onde est plus performant. Ensuite, le chauffage conventionnel est limité par la conduction thermique et est donc plus lent que le chauffage micro-onde. De plus, chauffer en étuve le milieu de synthèse passe par le chauffage des parois du récipient : il va donc dépendre de ce récipient et les parois peuvent être plus chaudes que le milieu de synthèse. La figure I.12.b illustre le fait que l'on obtienne un chauffage plus homogène avec le four micro-onde.

Par chauffage micro-onde, on peut s'attendre à une accélération des cinétiques de réaction, une réduction des phénomènes parasites et à une augmentation de rendement.

On peut également penser à des conséquences plus indirectes du chauffage micro-onde. Par exemple le chauffage sélectif d'une espèce du milieu réactionnel ou la création de points chauds pourraient également faire du chauffage micro-onde un nouvel outil de contrôle lors des synthèses organiques comme inorganiques.

Nous voyons que les conséquences liées à la modification de la source de chaleur sur la synthèse peuvent être de première importance. Nous pourrions également penser à des effets athermiques des micro-ondes (c'est-à-dire n'étant pas un effet des différences dans les cinétiques de chauffage) comme par exemple l'influence de l'onde électromagnétique sur les énergies d'activation mais ils restent controversés et à démontrer clairement.⁵⁷⁻⁵⁹

Il a été reporté dans la littérature qu'il était possible d'obtenir des particules de dioxyde de titane avec des tailles et des morphologies différentes mais également de réduire les temps de synthèse.⁶⁰⁻⁶³ Ainsi, nous avons choisi d'étudier le chauffage micro-ondes comme outil pour obtenir un contrôle structural, de taille et de morphologies d'anatase.

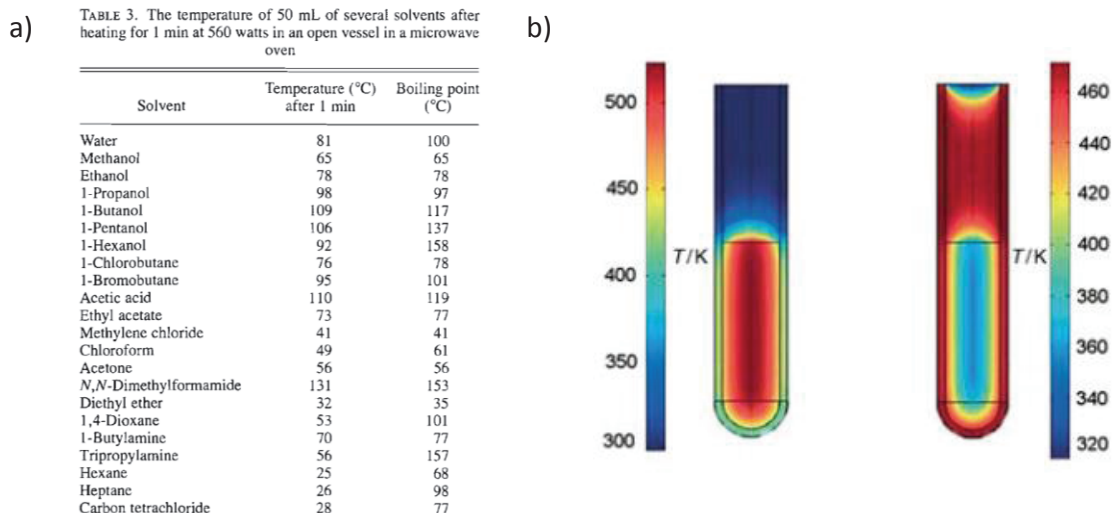


Figure 1.12. a) Températures de différents solvants après un chauffage d'une minute en four micro-ondes⁵⁴
 b) Température d'un tube chauffé à gauche en four micro-ondes et à droite par un chauffage conventionnel⁴⁹

2.2. b. Publication 1. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven?

Dans la publication suivante, nous avons étudié l'influence du chauffage micro-ondes sur le protocole ApH4 et avons voulu vérifier la pertinence des paramètres décrits ci-dessus. Pour compléter l'étude, nous avons également mené une étude comparative du chauffage micro-ondes avec le chauffage conventionnel (milieu très acide et utilisation du peroxyde d'hydrogène) sur deux autres protocoles. La dernière partie de cette publication est réservée à la dynamique des porteurs de charge et l'activité photocatalytique des matériaux obtenus mais nous reviendrons sur ces derniers résultats plus en détail dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven?

Fabien Dufour,^[a,b,c] **Sophie Cassaignon**,^[a,b,c] **Olivier Durupthy**,^[a,b,c]
Christophe Colbeau-Justin,^[d,e] and **Corinne Chanéac**^[a,b,c]

[a] UPMC Univ Paris 06, UMR 7574 Chimie de la Matière Condensée de Paris

[b] CNRS, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris

[c] Collège de France

[d] Université Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000, Orsay

[e] CNRS, UMR 8000, Orsay

European Journal of Inorganic Chemistry

Published Online: February 10, 2012

Abstract

Microwave-assisted synthesis represents a valuable improvement in the domains of molecular and organic chemistry and was recently extended to inorganic and materials chemistry. A comparison of titanium dioxide nanoparticles synthesised in aqueous solution prepared in a microwave or a conventional oven is presented here. More precisely, three different protocols were used in order to determine the impact of the heating mode on the final product in terms of crystalline structure, particle size and morphology. Therefore, the resultant powders were analysed by Raman spectroscopy as well as X-ray and electron diffraction and transmission electron microscopy. The results show that micro-wave treatment significantly reduces the heating time and generally produces smaller nanoparticles. The rutile/anatase/brookite phase distribution is also modified by the heating mode in certain protocols up to the formation of a pure anatase phase, for instance. The impact of microwaves on the solvent and on the inorganic precursors has been demonstrated. A photocatalytic test and time-resolved microwave conductivity experiments were performed on rather similar samples prepared with the two heating modes in order to probe the improvement of the crystalline quality and its consequences on the photocatalytic activity of the TiO₂ material.

Introduction

Nanocrystalline titanium dioxide is among the most studied materials because it has found various applications such as a UV-blocker, a pigment in paints, in gas sensors, in self-cleaning coatings as well as in photochemical water and air treatments or photovoltaic devices.^[1–8] Each application of this material requires a specific crystalline structure (rutile, anatase or brookite are the most commonly observed), a defined size and even a specific shape.^[9–15] Compared with high temperature methods that only produce micrometer-sized rutile particles, mild synthetic conditions enable synthesis of nanoparticles of metastable polymorphs of TiO₂ (anatase and brookite) with a tunable size and shape. Soft chemistry (at low temperatures, usually below 250 °C) gives access to a wide range of experimental parameters (temperature, solvent, additives) for versatile control of material characteristics. The counterpart of this abundance is that the influence of each parameter has to be understood or at least experimentally demonstrated. In the specific case of titanium dioxide, an extensive bibliography exists on the choice of the molecular precursor, the solvent, the acidity and the temperature of the thermal treatment.^[16–27] Some processes even involve successive steps.^[28–30]

In order to develop a greener chemistry in respect of environmental requirements, water is the favoured solvent,^[18–20,27] and lower temperatures and shorter reaction times are appropriate for reducing energy consumption. However, good crystallinity is required for various applications such as photocatalysis^[11,31] and this is usually observed through longer duration hydrothermal treatment at high temperature. In aqueous solution, the chemistry of titanium precursors has been extensively studied^[18,19,21,22,26] and models have been proposed to account for the formation of specific polymorphs^[20,27,32,33] or specific particle sizes depending on experimental conditions.^[34] Moreover, studies have been devoted to the crystallisation of amorphous titania suspensions by hydrothermal treatment – the final material was shown to depend not only on the composition of the suspension but also on the temperature and the treatment duration.^[35–37] Among this broad range of experimental data on the synthesis of crystalline titanium dioxide nanoparticles in aqueous solution, relatively few studies have been performed using an alternative or additional energy source to the conventional electric furnace or heating mantle. The use of microwaves or electric/ultrasonic fields significantly helps, for instance, to increase the kinetics of crystallisation and to decrease the reaction time thereby helping to reduce the carbon footprint.^[38–40] Such alternative energy sources are not without consequence since, in addition to a shortened reaction time, they may also result in the synthesis of unexpected solid structures or original shapes. This was clearly exemplified by the Kormarneni group (as well as by others) on various oxides and metals.^[38,41]

Commonly used microwave ovens in laboratories, just like those in kitchens, produce an electromagnetic field with a constant frequency (2.45 GHz) tuned to make polar molecules absorb a great quantity of energy. In the case of a polar solvent such as water, the direct consequence of this energy transfer is a rapid and homogeneous heating of the system. Solvothermal syntheses of inorganic materials may benefit from that energy burst through the production of more homogeneous nucleation, leading to higher yields and better reproducibility.^[39,42] Some studies also attribute the advantage of increased phase purity, by preventing unwanted side reactions, to the microwave-assisted synthesis.^[43–46] However, it would be truer to state that microwave heating modifies the phase distribution in comparison to a conventional heating source in some cases. The application of an electromagnetic field may not only interact with the solvent dipoles but also directly with the molecular inorganic precursors or the formed nuclei and thus affect the synthesis.

In order to determine the exact role of the microwave field in the elaboration of titanium dioxide as a nanometric oxide model, three well known elaboration methods were investigated using, in parallel, microwave and conventional heating systems. In addition, we compared the photocatalytic activity of selected samples obtained from conventional or microwave heating in the degradation of a dye in order to determine the gain in efficiency due to the heating mode. Finally, the time-resolved microwave conductivity technique (TRMC) was used on those photocatalysts to probe the ability to photogenerate electrons and holes that are useful for the catalytic activity. Besides reducing the time and energy consumption, microwave heating can enable efficient structural and size control for the first set of experiments reported here. However, for other experiments, a different role or no impact was observed. Detailed characterisation in term of structure, size and photocatalytic properties on obtained TiO₂ nanoparticles allowed us to discriminate different roles in the microwave field.

Results and Discussion

Syntheses in Mildly Acidic Conditions

In the first set of experiments, the focus was on the phase selection and the crystalline size evolution with pH and temperature. In a preliminary study detailed in Supporting Information S1, a kinetic study was done in order to determine the minimum heating duration for each heating mode to reach a plateau in terms of crystalline size. This plateau was reached in 2 h at 120 °C in a microwave oven and 2 days in an electric furnace: these durations were chosen for the study in mildly acidic conditions. The dependence of polymorph phase appearance and anatase particle size with the pH and the synthesis temperature for both conventional and microwave treated powders are reported in Table 1.

Table 1. Relative amounts of rutile (R %) brookite (B %) and anatase (A %) phases obtained in a conventional or microwave synthesis performed at different temperatures and different initial pH values. Anatase particle size (\bar{O} in nm) is reported for the two heating modes.

$T / ^\circ\text{C}$	pH	Conventional heating				Microwave		
		R	B	A	\bar{O} A	B	A	\bar{O} A
95	2	0	55	45	6.5	[a]	[a]	–
	4	0	30	70	8	30	70	7
	6	0	13	87	11.5	21	79	7
120	2	0	29	71	7	18	82	6.5
	4	0	30	70	7.5	30	70	7
	6	0	9	91	9	10	90	8
145	2	25	55	45	7.5 ^[b]	29	71	6
	4	0	48	52	8	30	70	5.5
	6	0	39	61	9	13	87	7
170	2	50	20	30	8.5 ^[b]	18	82	6
	4	0	21	79	12	22	78	6
	6	0	16	84	16	9	91	9
200	2	100	0	0	–	31	69	7
	4	0	31	69	9.5	22	78	9.5
	6	0	15	85	16	0	100	11

[a] Amorphous. [b] Approximate size due to the presence of R, see Exp. Section.

Moreover, XRD patterns of samples heated at 170 °C for the different pH and heating method are reported in Figure 1. Under these synthetic conditions, the three TiO₂ polymorphs were obtained but a mixture of anatase and brookite was most often found. In most cases, the predominant phase is anatase and the brookite amount never exceeded 30 wt.-%. Using the sol-gel method, the brookite to anatase ratio and the rutile presence strongly depend on the three variables: temperature, pH and heating mode. The influence of the first two parameters has already been discussed elsewhere^[20,23,25,34,47,48] and, as already observed, the brookite amount decreases with pH and decreases with a higher hydrothermal treatment temperature. Moreover, the presence of rutile for high temperature and acidic conditions is in good agreement with the fact that titania precursors are more soluble and consequently lead to the thermodynamic structure.

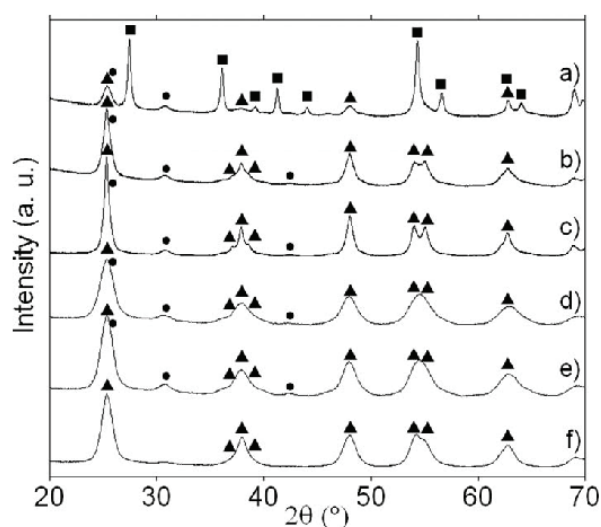


Figure 1. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanoparticles synthesised at 170 °C in a conventional oven at pH 2 a), 4 b), 6 c) and in a microwave oven at pH 2 d), 4 e) and 6 f). Anatase, rutile and brookite diffraction peaks are indexed with triangles, squares and circles, respectively.

The anatase particle size modification with those two parameters is also already understood and was semi-quantitatively modeled by our group.^[34] Indeed, anatase particle size changes are directly related to surface energy changes. Particle surface energy increases for a pH close to the isoelectric point of titanium dioxide (IEP \approx 5–6).^[49] Additionally, bigger particles are formed when the temperature of treatment is increased.

The last important experimental variable is the heating mode. The first statement to make on this is that the anatase structure is favoured by microwave synthesis in comparison with conventional synthesis. Indeed, no rutile phase could be observed at any pH and temperatures in microwave-assisted synthesis and the amount of brookite is significantly reduced. The brookite phase could barely be detected in the XRD pattern of the sample heated at 170 °C at a pH 6 through the small bump in the base line around 31° for 2θ and additional Raman spectroscopic studies confirmed the presence of very low amounts of brookite in the sample (cf. Supporting Information S2). In the studied pH range, the solid obtained just before heating consists of a hydrated amorphous titanium oxide phase that crystallises with temperature. Work in our laboratory demonstrated that during the first step of crystallisation for conventional heating, small crystallites of brookite are obtained in the first 2 h while anatase nucleation from the amorphous phase requires much more time to start. It seems that microwave heating prevents, at least partially, this first brookite nucleation step, something which is more pronounced when the heating temperature is increased. This difference may be attributed to a better efficiency of microwave heating in terms of energy transfer since the targeted temperature may be reached in less than 5 min while up to an hour may be necessary for a higher temperature in a conventional oven. The disappearing of the rutile phase at pH 2 in the higher temperature synthesis with microwave heating may be explained similarly. The rapid crystallisation of an amorphous phase, which leads to anatase, prevents a redissolution- crystallisation mechanism, usually observed with a conventional heating method at this pH which would favour rutile (the thermodynamically stable phase). The second effect observed with microwave heating is a

systematic decrease in the size of anatase crystallites. This trend is exemplified in the TEM images displayed in Figure 2 corresponding to particles synthesised at 170 °C in a pH 6 medium.

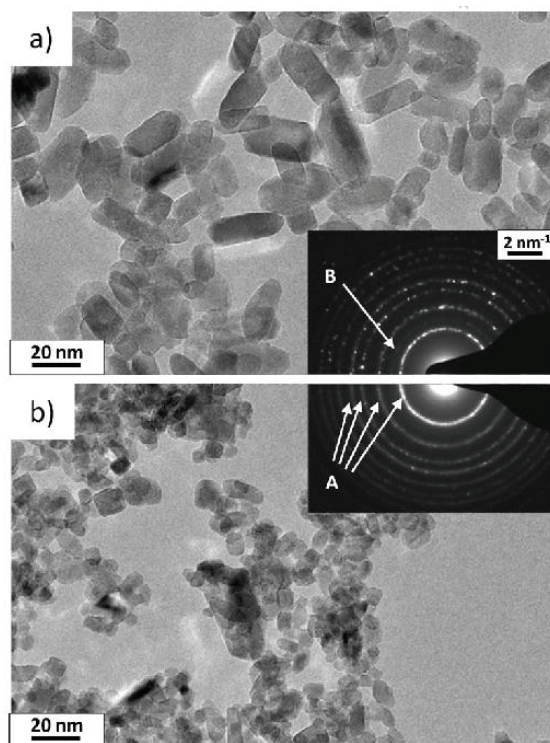


Figure 2. TEM micrographs of TiO_2 nanoparticles synthesised at 170 °C in a pH 6 medium with a conventional a) or a microwave b) oven. Insets correspond to the SAED pattern with the observed diffractions ring corresponding to brookite (B) and anatase (A).

The particles from the microwave-assisted syntheses are clearly smaller and seem slightly more monodispersed than those obtained with a conventional heating mode. Assessing the monodispersity of the two samples is, however, problematic since in both cases the particles are quite agglomerated and the slight particle anisotropy complicates the measurements. The size decrease with microwave heating is not surprising since rapid energy transfer may induce more nucleation sites created at the same time in the amorphous solid and consequently yield smaller particles. Indeed, according to the LaMer model,^[50] a higher nucleation rate is reached more rapidly and more precursors are dedicated to the nuclei formation rather than to the growth of the already formed nuclei. This burst of nuclei was already observed for other oxide systems.^[39] This may also explain why the pH parameter is less significant in particles size control with microwave heating. Another assumption is that, in the presence of an electromagnetic field of microwaves at high temperature, the physical properties of the solvent are modified and consequently the constants used in the semi-quantitative model developed by Jolivet et al.^[34] are no more valid. A better knowledge of water properties in a microwave electromagnetic field may help to validate or exclude this assumption. This first set of experiments clearly shows that microwave-assisted synthesis significantly improves the preparation of a pure anatase phase powder with a smaller particle size.

Syntheses in Highly Acidic Conditions

In this second set of experiments, the titania precursor is soluble before heating and no intermediate amorphous phase can be observed. Indeed, below pH 0, the precursor is positively charged and thermohydrolysis is required to obtain a solid phase. Moreover, it was demonstrated that both the proton concentration and the nature of the counterion are of particular importance in the TiO₂ phase selection.^[21,51] For instance, the counterion Cl⁻ favours brookite formation with an optimum Cl/Ti ratio of 25 (which corresponds, for example, to [TiCl₄] = 0.15 mol.L⁻¹ and [HCl] = 3 mol.L⁻¹) while rutile is usually observed in very acidic conditions or after a long hydrolysis time or, finally, with non-complexing ions. In the present study, the first hours of reflux of the acidic solution were performed through conventional and microwave heating. XRD patterns of powders obtained after different reflux durations for a hydrochloric acid concentration of 1 mol.L⁻¹ are reported in Figure 3 and the corresponding phase distributions are reported in Table 2.

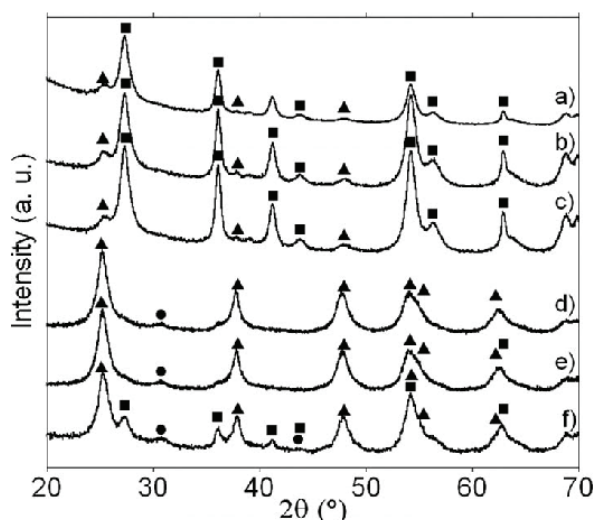


Figure 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanoparticles synthesised in [HCl] = 1 mol L⁻¹ with conventional heating after 1 h a), 2 h b) and 4 h c) and microwave heating after 1 h d), 2 h e) and 4 h f). Anatase, rutile and brookite diffraction peaks are indexed with triangles, squares and circles, respectively.

Table 2. Phase distribution of particles synthesised in [HCl] = 1 mol L⁻¹ under reflux in a heating mantle or with a microwave oven after different durations.

Heating time	Conventional heating			Microwave heating		
	R / %	B / %	A / %	R / %	B / %	A / %
1 h	90	0	10	0	20	80
2 h	90	0	10	0	15	85
4 h	90	0	10	25 ^[a]	50 ^[a]	25 ^[a]

[a] The error is assumed to 10% for this measurement while it is 5% for other samples (cf Exp. Section).

In such acidic concentrations, titania is completely precipitated after 1 h with both heating modes. Through conventional heating, rutile is obtained as the predominant phase and the phase distribution does not change with time. The only observed evolution is a peak thinning corresponding to a particle size increase. These results are in good agreement with literature reports. In the microwave-assisted syntheses, the metastable phase brookite and mainly anatase are observed after 1 h of reflux. This phase distribution evolves with time since after 4 h, rutile phase peaks are present in the diffraction pattern and corresponding rodshaped particles are observed in electron microscopy (Figure 4). Observed differences in phase composition may be explained by the fact that microwaves very rapidly provide the activation energy to form metastable phase nuclei that grow afterward while with conventional heating, the slow temperature increase favours only rutile formation.

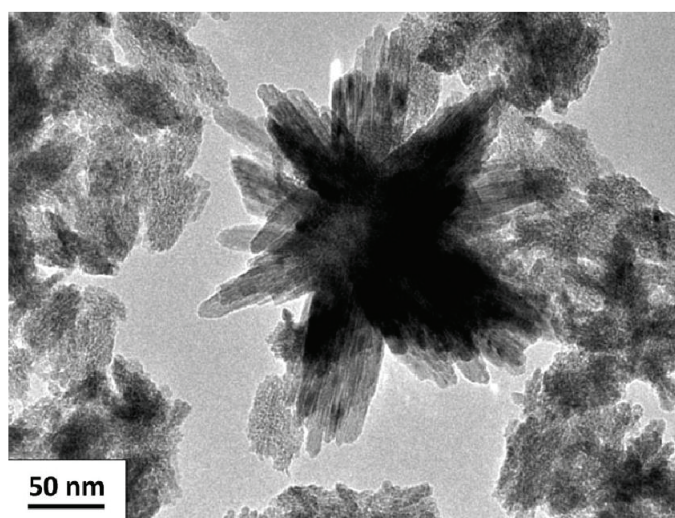


Figure 4. TEM micrograph of TiO_2 nanoparticles synthesised after 4 h of microwave heating in an $[\text{HCl}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ medium.

The anatase crystallite size measured from the XRD patterns by the use of the Debye-Scherrer formula is 8 nm which was confirmed from the TEM image while rutile particles formed after 4 h are much bigger. This phase evolution is in good agreement with a thermodynamically driven reaction that may proceed through a dissolution-reprecipitation mechanism due to the good solubility of titanium in the acidic medium.^[21]

In the more acidic systems, no powder could be harvested even after 4 h in the $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ medium with conventional heating and only small amount after 4 h in the $[\text{HCl}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ system. Under such acidic conditions, one month of thermal treatment is needed to get small amounts of powder. This may be explained by an increase of Ti^{IV} solubility with the proton concentration. In the microwave- assisted syntheses, enough powder could be obtained for analysis after only 1 h for $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$. The XRD patterns of powders heated to reflux for 2 h with different HCl concentrations are reported in Figure 5.

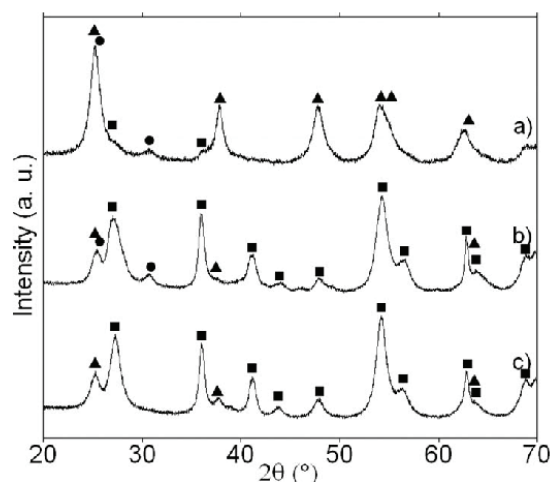


Figure 5. X-ray diffraction patterns of TiO₂ nanoparticles synthesised after 2 h of microwave heating in a [HCl] = 1 mol L⁻¹ a), [HCl] = 3 mol L⁻¹ b) or [HCl] = 5 mol L⁻¹ c) medium. Anatase, rutile and brookite diffraction peaks are indexed with triangles, squares and circles, respectively.

In the [HCl] = 3 mol.L⁻¹ system, brookite is expected to be the predominant phase while it is rutile that is most observed. In the [HCl] = 5 mol.L⁻¹ system, the thermodynamic phase rutile is indeed predominant but anatase replaces brookite as the secondary phase. In the three acidic conditions, the microwave treatment favours the formation of the anatase phase and seems to block that of brookite. As the phase distribution is driven, for the short reaction time, by the nature of the Ti^{IV} complex in solution and more specifically the number of Cl⁻ ions in the metal coordination sphere, the use of microwave heating is likely to modify such complex formation. Indeed, at a Cl/Ti ratio where the formation of brookite is expected,^[21] this structure is not the predominant one in the microwave-assisted synthesis. Therefore, the formation of the zero charge complex [Ti(OH)₂(Cl)₂·(H₂O)₂]⁰ may be inhibited by the use of microwaves or may not lead, under irradiation, only to the formation of the brookite structure. A more detailed study of the nature of the Ti^{IV} species present in solution under microwave irradiation would help to explain the differences in phase selection. Another possibility is that the brookite phase is less sensitive to microwave irradiation than the other two structures and, consequently, when small nuclei of anatase or rutile are formed, they behave as hot spots for the microwave heating and consequently locally promote thermohydrolysis of Ti^{IV} precursors on the nuclei. This assumption is to be confirmed by calorimetric experiments carried out on powders of the three polymorphs under microwave irradiation. The major conclusion of that set of experiments is that the microwave heating really induces a phase selectivity that is not only due to the increase of the reactions kinetics.

Syntheses with a Peroxotitanate Complex

This precursor has already been studied and the amounts of the different phases obtained as well as the morphologies of the particles depending on the precursor concentration, the temperature and the Ti/H⁺ ratio was already described.^[22,52,53] In the present study, we focused on the impact of the heating mode on the relative amounts of each phase and their evolution in the first hours of the solvent reflux. The XRD patterns reported in Figure 6 corresponding to the same solution heated with a conventional heating mantle or in a microwave oven are identical with a relative phase distribution of anatase/brookite/rutile = 50:40:10%. This distribution is unchanged after 4 h of reflux whatever

the heating mode. This may be explained by the fact that, unlike in acidic conditions, all the titania precursors have already reacted after 1 h of reflux and that they have already formed crystalline particles stable in the reacting medium. This synthesis clearly demonstrates that microwave heating does not systematically change or improve the product of an inorganic condensation reaction. Indeed the initially formed peroxotitanium complex contains, in its coordination sphere, ligands that are likely to dissociate with temperature.^[53] The OOH and O_2 – species are in equilibrium with hydrogen peroxide in solution and this molecule tends to disproportionate with an increase in temperature. This is experimentally observed with an important bubbling in the dark red solution when the temperature in the flask reaches 90°C and the solution rapidly turns into an orange milky suspension. With the release of the peroxo species, unstable titania precursors are formed and react almost immediately to form a solid phase.

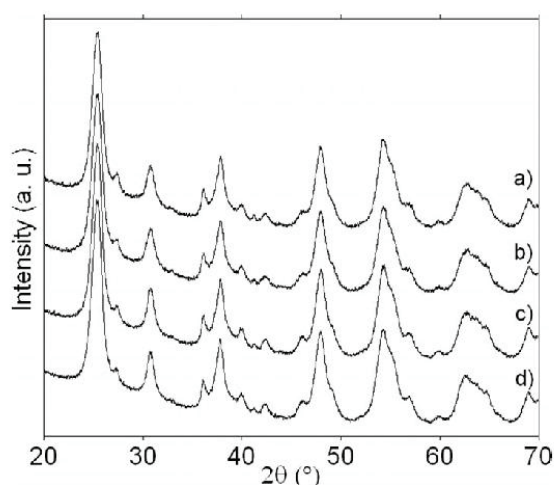


Figure 6. X-ray diffraction patterns of TiO_2 nanoparticles synthesised from the peroxotitanate precursor after 1 h a) and 4 h b) of reflux with conventional heating or after 1 h c) and 4 h d) of reflux in a microwave oven.

Whatever the heating mode, the key feature of this synthesis is the rapid decomposition of the precursor at a certain acidity and a certain $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ti}]$ ratio. In the present case, the interaction of microwaves with the solvent or the precursor is insufficient to change the phase distribution. The impact of the heating mode on the particle size is also insignificant as demonstrated on the TEM micrographs reported in Supporting Information S3.

Highlighted Results

Some interesting results on the structural control of TiO_2 nanoparticles obtained by microwave-assisted syntheses are summarised in Figure 7. The two first sets of experiments showed that the anatase structure is promoted (compared to brookite for mildly acidic conditions and to rutile for highly acid conditions). Yet, no impact of microwave heating has been observed with the use of hydrogen peroxide.

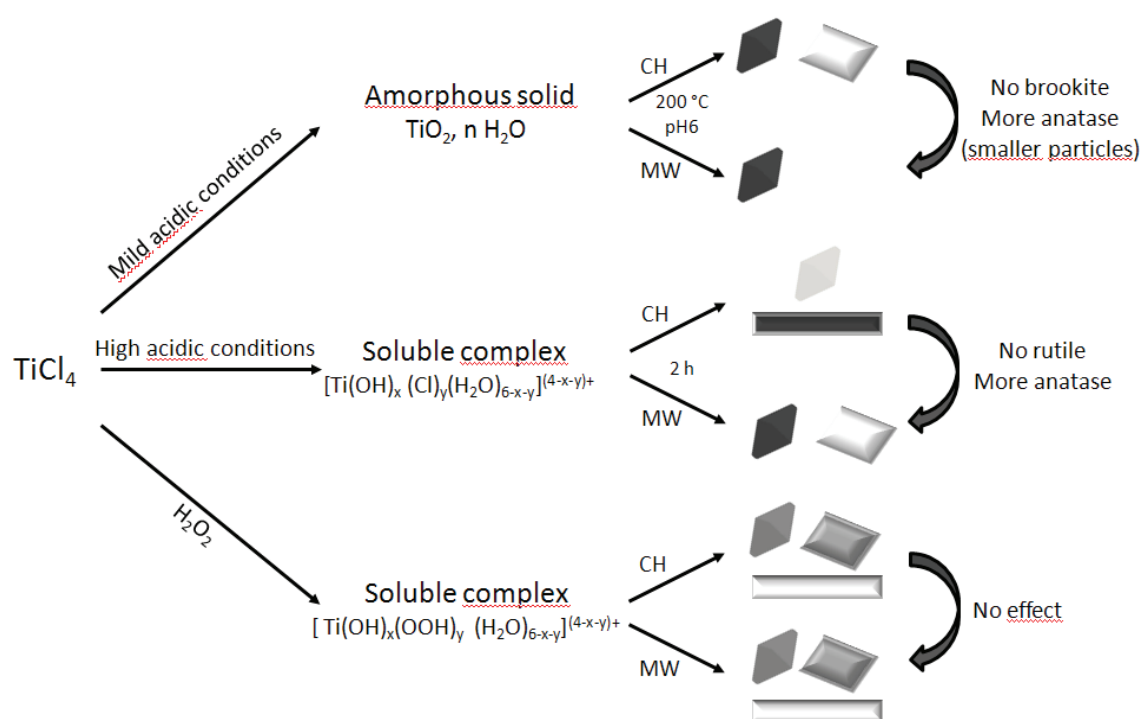


Figure 7. Schematic diagram on the effect of microwaves (MW) and conventional heating (CH) for the three sets of experiments. Octahedra represent anatase, rhombohedra represent brookite and rods represent rutile nanoparticles. The darker the schematic particles drawn, the larger the proportion of the particles (sizes are not representative).

Photocatalytic Properties of TiO₂

They were shown to depend on the anatase/rutile/brookite phase distribution of the used material.^[9,10] It is very probable that, when the relative amounts of these phases are significantly changed through the use of microwaves, the photocatalytic efficiency of the material is changed. Other parameters that improve the photoactivity of a material are the particles size, the crystallinity^[11,12] (at least its consequence that is the decrease of the amount of defects that may recombine the photogenerated electrons and holes) and the specific surface. In the experiments performed in weakly acidic media, the relative amounts of brookite and anatase are only slightly changed with the heating method but the particles size decreased with microwave heating and maybe the crystallinity of the nanoparticles was improved by the localised heating as proposed in other studies.^[45,54] Consequently a standard photocatalytic test was performed on the particles obtained in a pH 6 medium after heating at 170 °C with a conventional or microwave oven and the results are reported in Figure 8 and compared with the best commercial materials: P25 from Evonik –made of 79% anatase and 21% rutile. The degradation curves are very similar for the two synthesised materials and are around three times less efficient than P25 from Evonik. The test shows that the overall photocatalytic process gives similar results for the two powders. This may be due to a similar behaviour for each step of the process or alternatively to the fact that an increased specific surface in the microwave sample is compensated in terms of photocatalysis by more recombination

due to a poorer crystallinity. In order to see more precisely whether the heating mode has consequences on the amount of recombination sites for electrons and holes in the materials, we studied the recombination rate of the charge carriers by TRMC.

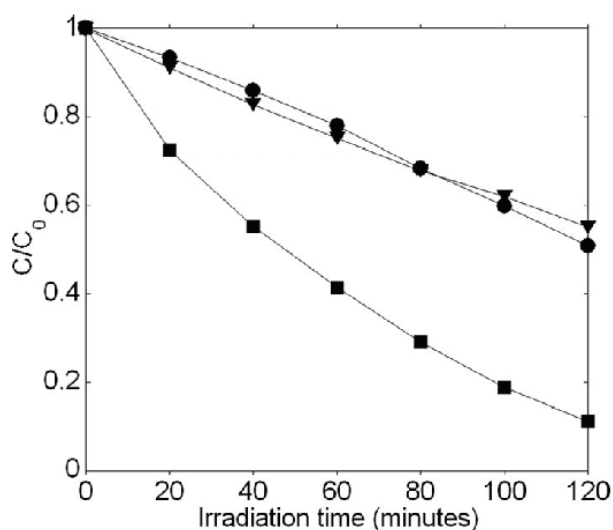


Figure 8. Photocatalytic degradation of RhB under UV irradiation by P25 Evonik (squares), titania samples obtained at 170 °C in a pH 6 medium with a conventional (triangles) or a microwave oven (circles).

In a TRMC experiment, the intensity of the obtained signal is proportional to the product of the amount of charge carriers and their mobility. A detailed description of the technique is provided elsewhere.^[55–58] It is commonly accepted that in titanium dioxide, free charge carriers are the electrons rather than the holes^[56] and that the decrease of the TRMC signal corresponds to their disappearing by recombination. The maximum intensity of the signal is related to the photon conversion ability of the material. The short time range (0–100 ns) decrease rate is correlated to the recombination rate of the charge carriers (free holes and electrons). The long time range (after 100 ns) decrease rate is due to recombination between electrons and relaxed trapped holes. In the present case, the maximum intensity obtained for the solids synthesised by conventional and microwave heating is of same order of magnitude as reported in Figure 9.

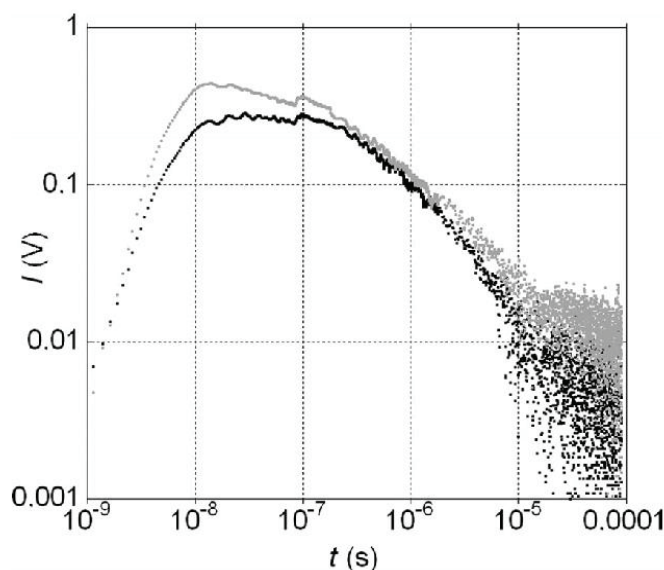


Figure 9. TRMC signal of TiO₂ nanoparticles titania samples obtained at 170 °C in a pH 6 medium with a conventional (black) or a microwave (gray) oven.

The signal of the microwave-assisted sample is slightly more intense. Particles obtained in autoclaves are bigger and it was demonstrated that the maximum signal intensity of anatase particles increases with their size.^[56] Yet the 5% additional anatase in the sample obtained by microwave-assisted synthesis may bring enough charge carriers to reverse that effect. This maximum intensity is not required for good photocatalytic activity. Indeed, in the microwave sample, more charge carriers are created but also more recombination of free holes and electrons happens in the 0–100 ns time scale. The effect of crystalline quality should have more impact on the recombination rate. In order to compare the decreasing rate of the signal for the two samples the slope was studied after 100 ns when the intensity decrease corresponds to electron recombination with trapped holes. In the bi-logarithmic graph, the slope of the microwave heated sample is very close to that of the conventionally heated powder which indicates a similar crystalline quality and may explain the rather equivalent photocatalytic ability.

Conclusions

The microwave-assisted heating method is a very interesting alternative to the conventional heating methods in order to prepare inorganic materials such as TiO₂ nanoparticles. The first advantage of that heating mode is, as in our kitchens, a time and energy gain which is very interesting for developing “greener” synthetic methodologies. Indeed, the solvent and sometimes the reactants are directly heated by their interactions with microwaves and not by a heat transfer through the reactor. A second advantage, which is correlated to the first one, is that the increase of the kinetics allows the formation of more nuclei and consequently yields smaller nanoparticles. This is however not always the case when the nuclei are already present in the solution or are formed by a process not directly linked to the intensity of the heating ramp. The third advantage is that this alternative heating method may impact on the structure distribution of TiO₂ and thus on its efficiency for a selected application. This influence originates either in the relative modification of the kinetics or formation of the different phase in the microwave irradiated system or in their relative sensitivity to the electromagnetic field. In the way both the solvent and the reactant may be affected, additional studies

in different solvents or using *in situ* analyses are required to comprehend more precisely the benefits of the microwave-assisted syntheses for nanomaterials preparation.

Experimental Section

General: TiO_2 nanoparticles syntheses were accomplished using the sol-gel method and three sets of experimental conditions detailed hereafter. All chemicals were used as received: titanium(IV) chloride (99 %), hydrochloric acid (37 wt.-%), sodium hydroxide (98%) and hydrogen peroxide (30 vol.-%).

Syntheses under Mildly Acidic Conditions: TiO_2 particles were obtained through the hydrothermal treatment at various temperatures of an aqueous solution of TiCl_4 with the acidity adjusted in the range $2 < \text{pH} < 6$ according to a previously described method.^[20] A stock solution with a Ti^{4+} ion concentration of 1.0 mol.L^{-1} was prepared by dilution of TiCl_4 in HCl (3 mol.L^{-1}) solution. Under mildly acidic conditions, the stock solution (50 mL) was introduced into Milli-Q water (200 mL). The pH of the solution was then adjusted to a selected value by addition of sodium hydroxide solutions of different concentrations ($0.1 \text{ _ [NaOH] _ } 6 \text{ mol.L}^{-1}$) and the sample volume was completed to 500 mL with Milli-Q water. A white precipitate immediately appeared and aliquots of this suspension were transferred to Teflon cups. The Teflon cups were sealed in an autoclave and placed either in an electric furnace for 48 h or in a microwave oven (Synthos3000, Anton Paar) for 2 h at the required temperature. For temperatures below 120°C the autoclaves were replaced by glass vials in the electric furnace. The resultant precipitates were collected by centrifugation, washed first with water, then with nitric acid ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) and at least one additional time with water. The obtained powders were dried under a dry airflow overnight.

Syntheses under Highly Acidic Conditions: TiO_2 particles were obtained through the precipitation from TiCl_4 in a boiling mixture of water and hydrochloric acid with a proton concentration higher than 1 mol.L^{-1} according to a previously described method.^[21] In a highly acidic synthesis, pure TiCl_4 (8.4 mL) was added dropwise to a hydrochloric acid solution (500 mL) with a concentration varied between 1 and 5 mol.L^{-1} cooled down in an ice bath. The obtained solution was transparent and the titanium concentration in the mixture was 0.15 mol.L^{-1} . This solution (250 mL) was transferred to a two neck round flask and heated to the reflux temperature of the solvent (near 100°C) either with a heating mantle or in a microwave oven. The solutions were maintained under reflux for 1-4 h. Depending on the hydrochloric acid concentration, the duration and the heating medium, various amounts of a white powder were formed. The resultant precipitates were treated the same way as the former samples.

Synthesis from Peroxo Titanic Acid: TiO_2 particles were obtained through the decomposition of peroxo titanic acid in boiling water according to a previously described method.^[22] A stock solution peroxotitanic acid with a concentration of 0.15 mol.L^{-1} was prepared by dilution of pure TiCl_4 (8.4 mL) in a mixture of H_2O_2 (15 mL, 30 vol.-%) and Milli-Q water (100 mL). The volume was completed to 500 mL with water. This solution (250 mL) was transferred to a two-neck round flask and heated to the reflux temperature of the solvent (near 100°C) either with a heating mantle or in a microwave oven. The solutions were maintained under reflux for 1-4 h. The initially dark red solution rapidly turned milky orange then milky white corresponding to the formation of a precipitate. The resultant precipitates were treated the same way as the former samples.

XDR Analysis: Powder X-ray diffraction (XRD) measurements were performed with a Bruker D8 X-ray diffractometer operating in the Bragg Brentano reflection mode equipped with a mickel filter to select the $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. The data were collected in the $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ range in 0.05° steps. Pattern analyses were performed using EVA software (Bruker AXS) and the ICDD DD View PDF-4+ 2009 RDB base. Proportions of the different TiO_2 polymorphs were evaluated from the relative areas of the

anatase (101), brookite (121) and rutile (110) diffraction lines obtained after diagram deconvolution. Method and calibrations used are described elsewhere.^[21,26,59] Nanoparticles sizes D_{hkl} were calculated using the Debye–Scherrer formula: $D_{hkl} = (0.9\lambda)/(b_{hkl}\cos\theta)$ with $\lambda = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3$ and b_{hkl} is the FWHM for the (hkl) diffraction line corrected from the instrumental broadening ($b_{hkl}^2 = \text{FWHM}^2 - b_{\text{inst}}^2$ with $b_{\text{inst}} = 0.03^\circ$). In the Debye–Scherrer equation the value $K = 0.9$ was chosen for it is the commonly used value for an unknown particle morphology and for the use of the peak width at half height measurement. Full deconvolution of the diffraction patterns in order to extract FWHM measures were done with the TOPAS P 2.0 software using pseudo-Voigt functions. The used references for the three structures are the pdf files 00-021-1272 for anatase, 00-021-1276 for rutile and 04-007-0758 for brookite. For average size of anatase nanoparticles, (101), (004) and (200) diffraction lines were exploited. The errors on the polymorph distributions are related to the superposition of diffraction lines due to presence of two or three phases. In a two phases system the quality of the fit gave incertitude of 5% while in a three phase system it is increased up to 10%. In terms of particle size measurements, the error is 0.5 nm except in specific cases indicated below.

Transmission Electron Microscopy: Transmission electron micrographs (TEM) were obtained using a Tecnai spirit G2 apparatus operating at 120 kV. Samples were prepared by evaporating dilute suspensions in ethanol onto carbon-coated grids. The d spacings obtained from the selected area electron diffraction (SAED) pattern were calibrated using the Au pattern.

Raman Spectroscopy: The Raman spectra were recorded in the range 100 to 3450 cm⁻¹ on a commercial modular Raman spectrometer (Raman Analyser RXN1 microprobe of Kaiser Optical Systems, Inc.). It displays a high-powered near-IR laser diode working at 785 nm that minimises possible strong fluorescence.

Photocatalytic Tests: Sample photocatalytic activities were evaluated by degradation of aqueous rhodamine B (RhB) under UV-A irradiation. A neon lamp (Philips® Cleo performance 40 W) with a maximum at 365 nm was used as UV-A irradiation. In each experiment, photocatalyst (0.2 g) was poured into a RhB solution (100 mL) with an absorbance of 2.61 at $\lambda = 555$ nm. Prior to irradiation, the suspension was magnetically stirred in the dark for 20 min to ensure the establishment of the adsorption-desorption equilibrium of the dye on the photocatalyst. Next, the solution was illuminated over 2 h. Every 20 min, 5 mL aliquots were taken and centrifuged to remove the particles. The filtrates were analysed by visible spectrophotometry (400–800 nm) using a UVIKON-XL spectrometer from Secoman. No significant shift of the RhB peak at 555 nm was observed and, consequently, the peak intensity at this wavelength was used for the degradation study. The photocatalytic activity can therefore be negatively correlated to the concentration of remaining RhB.

Electronic Properties: The charge-carrier lifetimes in TiO₂ after UV illumination were determined by microwave absorption experiments using the time resolved microwave conductivity (TRMC) method.^[55–58,60] TRMC measurements were carried out as described previously.^[55] The incident microwaves were generated by a Gunn diode in the $K\alpha$ band (28–38 GHz). Experiments were performed at 31.4 GHz, the frequency corresponding to the highest microwave power. The pulsed light source was a Nd:YAG laser providing an IR radiation at 1064 nm. The full width at half-maximum of one pulse was 10 ns and the repetition frequency of the pulses was 10 Hz. UV light (355 nm) was obtained by tripling the IR radiation. The light energy density received by the sample was 1.3 mJ.cm⁻².

2.

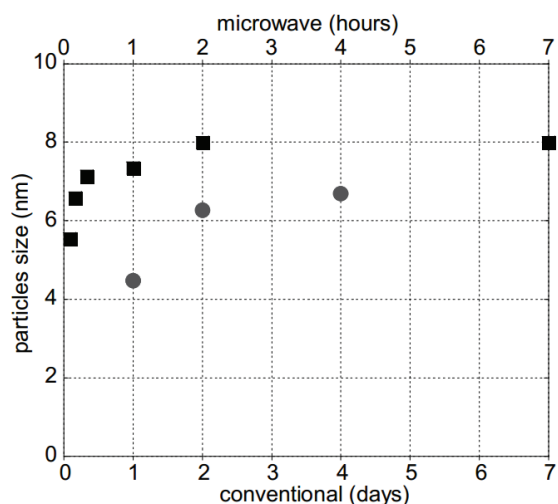
Supporting Information

Figure S1. Evolution of anatase particles size obtained by a 120 °C heating treatment performed in a stove (squares) or in a microwave oven (spheres) of a 0.15 mol.L⁻¹ Ti(IV) solution with an initial pH 4. A plateau is said to be reached when the difference in size between two successive duration assays equals to the error on the measurement (0.5 nm here).

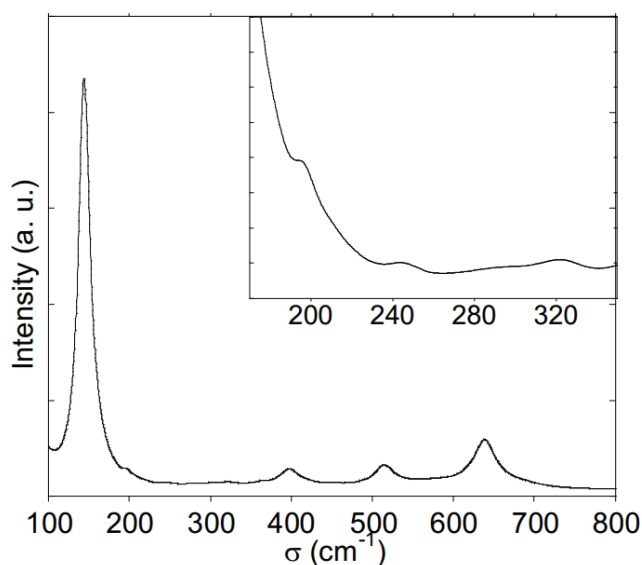


Figure S2. Raman spectrum of TiO_2 nanoparticles synthesized at 170 °C in a microwave oven at pH 6. According to the group theory, four modes are Raman active in brookite resulting in 15 vibration bands in the 100 to 700 cm^{-1} range which are A_{1g} (155, 194, 247, 412, and 636 cm^{-1}), B_{1g} (213, 322 and 501 cm^{-1}), B_{2g} (366, 395, 460 and 583 cm^{-1}) and B_{3g} (172, 287 and 545 cm^{-1}). As for anatase only six bands are reported in the same wave number range corresponding to the six Raman active vibration modes: 144 cm^{-1} ($E_g(1)$), 197 cm^{-1} ($E_g(2)$), 399 cm^{-1} ($B_{1g}(1)$), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} ($B_{1g}(2)$) and 639 cm^{-1} ($E_g(3)$). In the present spectrum the most intense bands correspond to anatase and the three small bands observed in the inset at 195, 250 and 320 cm^{-1} might be attributed to brookite.

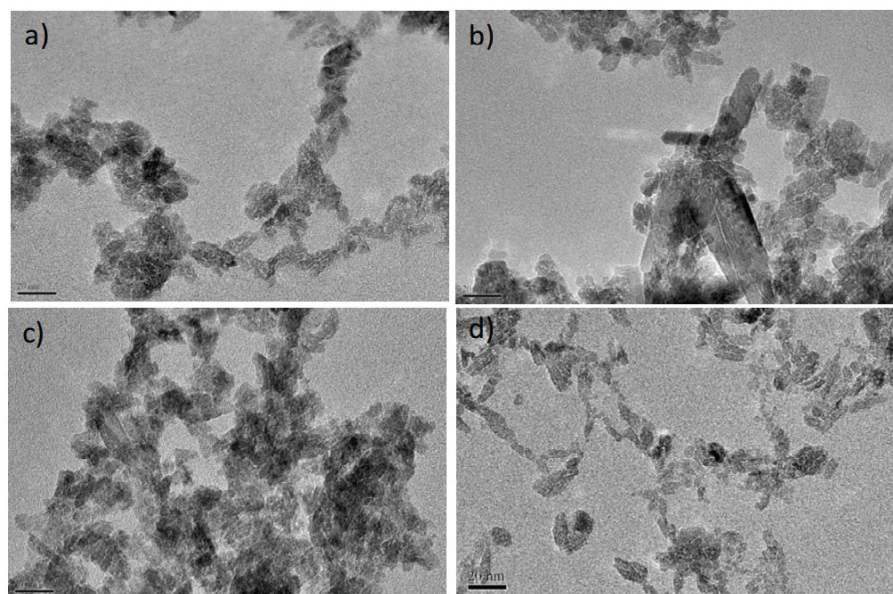


Figure S3. TEM micrographs of TiO₂ nanoparticles synthesized from the peroxotitanate precursor after 1 h a) and 4 h b) of reflux with a conventional heating or after 1 h c) and 4 h d) of reflux in a microwave oven.

References

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515–582.
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96.
- [3] K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 347–414.
- [4] H.-M. Lin, C.-H. Keng, C.-Y. Tung, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 747–750.
- [5] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporte, *ChemPhys- Chem* **2011**, 12, 2461–2467.
- [6] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1689–1695.
- [7] M. Reisch, *Chem. Eng.* **2001**, 79, 23–30.
- [8] A. Sakai, *Fragrance J.* **2003**, 31, 81.
- [9] Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4815–4820.
- [10] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, **1999**.
- [11] A. G. Agrios, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 180, 130–135.
- [12] M. Tomkiewicz, *Catal. Today* **2000**, 58, 115–123.
- [13] X. Q. Gong, A. Selloni, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19560–19562.
- [14] S. Liu, J. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11914–11916.
- [15] X. Zhao, W. Jin, J. Cai, J. Ye, Z. Li, Y. Ma, J. Xie, L. Qi, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3554–3563.
- [16] T. Kotsokhechia, F. Cellesi, A. Thomas, M. Niederberger, N. Tirelli, *Langmuir* **2008**, 24, 6988–6997.
- [17] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlogl, M. Niederberger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3541–3551.
- [18] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1173–1179.
- [19] A. Di Paola, M. Bellardita, R. Ceccato, L. Palmisano, F. Parrino, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15166–15174.
- [20] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Villain, E. Tronc, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 877–882.
- [21] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1116–1121.
- [22] J. Lu, L. P. Bauermann, P. Gerstel, U. Heinrichs, P. Kopold, J. Bill, F. Aldinger, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 115, 142–146.
- [23] S. L. Isley, R. L. Penn, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4469–4474.
- [24] J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4969–4976.
- [25] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3564–3575.
- [26] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, 68, 695–700.
- [27] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 6689–6695.
- [28] T. Sugimoto, X. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 252, 347–353.
- [29] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 259, 53–61.
- [30] S. Lee, I.-S. Cho, J. H. Lee, D. H. Kim, D. W. Kim, J. Y. Kim, H. Shin, J.-K. Lee, H. S. Jung, N.-G. Park, K. Kim, M. J. Ko, K. S. Hong, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 1958–1965.

- [31] S. Tian, H. Yang, M. Cui, R. Shi, H. Zhao, X. Wang, X. Wang, L. Zhang, *Appl. Phys. A* **2011**, *104*, 149–158.
 - [32] Q. Zhang, L. Gao, H. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *343*, 22–27.
 - [33] T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2050–2060.
 - [34] J.-P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, P. Euzen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3281–3288.
 - [35] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1694–1703.
 - [36] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2770–2774.
 - [37] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7781–7787.
 - [38] S. Komarneni, *Curr. Sci.* **2003**, *85*, 1730–1734.
 - [39] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374.
 - [40] B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung, H. Choi, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 649–658.
 - [41] Y.-L. Yang, C.-C. Hu, C.-C. Hua, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5638–5641.
 - [42] A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 2639–2641.
 - [43] Y. Morishima, M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 826–830.
 - [44] T. Suprabha, H. G. Roy, J. Thomas, K. P. Kumar, S. Mathew, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 144–152.
 - [45] G. J. Wilson, G. D. Will, R. L. Frost, S. A. Montgomery, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1787–1791.
 - [46] G. J. Wilson, A. S. Matijasevich, D. R. G. Mitchell, J. C. Schulz, G. D. Will, *Langmuir* **2006**, *22*, 2016–2027.
 - [47] S. L. Isley, R. L. Penn, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15134–15139.
 - [48] M. P. Finnegan, H. Zhang, J. F. Banfield, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3443–3449.
 - [49] M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *99*, 255–264.
 - [50] V. K. LaMer, R. H. Dinagar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
 - [51] J. H. Lee, Y. S. Yang, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 557–559.
 - [52] S. I. Seok, M. Vithal, J. A. Chang, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346*, 66–71.
 - [53] Y. Zhang, L. Wu, Q. Zeng, J. Zhi, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16457–16462.
 - [54] G. B. Ma, X. N. Zhao, J. M. Zhu, *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 2763–2768.
 - [55] C. A. Emilio, M. I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* **2006**, *22*, 3606–3613.
 - [56] R. Katoh, A. Huijser, K. Hara, T. J. Savenije, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10741–10746.
 - [57] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Y. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3315–3322.
 - [58] S. T. Martin, H. Herrmann, M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 3323–3330.
 - [59] W. Zhang, S. Chen, S. Yu, Y. Yin, *J. Cryst. Growth* **2007**, *308*, 122–129.
 - [60] J. M. Warman, M. P. Dehaas, P. Pichat, T. P. M. Koster, E. A. Vanderzouwenassink, A. Mackor, R. Cooper, *Int. J. Radiat. Applic. Instrum., Part C: Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *37*, 433–442.
-

2.2. c. Résumé et compléments

Le chauffage par voie micro-ondes a ainsi permis d'obtenir de l'anatase pure alors que cela était impossible avec un chauffage conventionnel. En effet, nous avons montré que le chauffage micro-ondes favorise la structure anatase par rapport à la brookite dans le cas de l'hydrolyse de TiCl_4 en condition d'acidité douce et par rapport au rutile dans le cas d'acidité élevée. On peut expliquer ce phénomène en considérant l'absorption des micro-ondes par le solide. En effet, le chauffage micro-ondes du milieu réactionnel peut ne pas s'opérer uniquement *via* le solvant mais également *via* les espèces chargées en solution ou dans notre cas l'amorphe/l'oxyde de titane. Certains oxydes présentent selon la température un facteur de perte important et peuvent donc absorber le rayonnement électromagnétique micro-onde pour le convertir en chaleur. Ce phénomène pourrait expliquer le contrôle structural. Une seconde hypothèse est que les cinétiques ont été modifiées de sorte que la brookite soit défavorisée.

Les micro-ondes ont un effet sur les cinétiques de nucléation/croissance. En décorrélant davantage la nucléation de la croissance, on forme davantage de germes plus rapidement dans les premières étapes de synthèse, la taille moyenne des particules s'en retrouve diminuée.

L'étude de l'effet des micro-ondes sur l'amorphe et les particules de dioxyde de titane, et celle de l'effet sur le solvant seraient intéressantes pour compléter nos observations et confirmer nos hypothèses.

Le four micro-ondes est un nouvel outil à notre disposition pour élargir la gamme sur laquelle nous pouvons contrôler la taille des particules. Nous avons confirmé l'influence des micro-ondes sur les cinétiques de nucléation/croissance par l'expérience réalisée avec le complexe peroxotitanate pour lequel aucun effet sur la taille ou la structure des particules n'a été observé.

Nous reviendrons plus en détails dans le manuscrit sur les parties concernant la TRMC et la photocatalyse, la principale conclusion ici étant qu'un chauffage micro-onde, s'il permet le contrôle structural et morphologique recherché, ne semble pas induire de différence de réactivité notable vis-à-vis de la photocatalyse.

Dans le but de présenter clairement les morphologies modèles, nous reportons ici le protocole et les caractérisations associées aux autres échantillons de cette étude.

2.2. d. Protocole de AμW

Protocole de AμW.

- Dans un bain de glace et sous agitation, introduire goutte par goutte à l'aide d'une liquipette 11 mL de TiCl_4 dans 89 mL d'une solution de HCl (3 mol.L^{-1}).
- Dans un flacon de 500 mL, verser 50 mL de la solution ainsi préparée.
- Ajuster le pH du mélange réactionnel à 6 et le volume global à 500 mL à l'aide de solution de soude ($[\text{NaOH}] = 1$ ou 3 mol.L^{-1}) et d'eau déionisée (la concentration finale est alors $[\text{Ti}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Contrôler la stabilisation du pH pendant au moins 15 minutes puis placer la solution au four micro-ondes pendant 2 h à 170°C .
- A la sortie du four micro-ondes, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) et une dernière fois à l'eau distillée.

- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyé finement.

Les nanoparticules d'anatase pure (vérifié par SAED –cf Chap. 3-, DRX et Raman –cf publications) obtenues en micro-ondes présentent plusieurs morphologies (Fig. I.13). Si l'on reconnaît à nouveau des bipyramides tronquées, il semble que certaines particules soient plus allongées formant des bâtonnets. Nous reviendrons plus en détails dans le chapitre 3 sur cette morphologie.

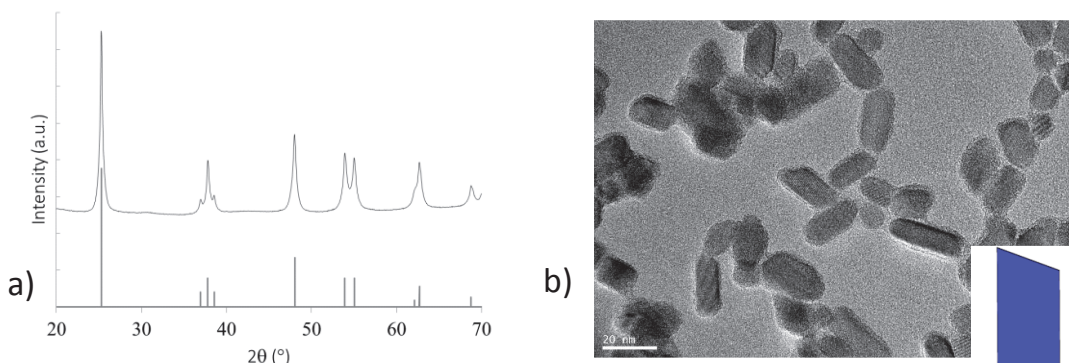


Figure I.13. a) Diffractogramme de l'échantillon $A\mu W$ avec les pics de référence de l'anatase b) Image MET des particules $A\mu W$ et représentation de la morphologie correspondante déduite du diffractogramme.

L'utilisation du chauffage micro-ondes a également permis d'augmenter la surface spécifique pour l'échantillon $A\mu W$. Par adsorption/désorption de diazote nous avons obtenu une surface spécifique de $190 \text{ m}^2/\text{g}$.

En jouant sur l'acidité, la température et le mode de chauffage, nous n'avons obtenu en dehors de $A\mu W$ que des morphologies finalement proches de bipyramides tronqués à base carrée. Pour parvenir à des changements morphologiques plus importants dans le cas de l'anatase, on ne peut, comme par exemple dans le cas de la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), utiliser uniquement ces paramètres.⁶⁴ En effet, l'apparition d'autres polymorphes du TiO_2 nous empêche de pouvoir explorer une large gamme d'acidité et de température. De plus, les différences d'acidité de surface entre les faces cristallographiques de la boehmite sont plus prononcées que pour l'anatase. Il faut donc faire intervenir d'autres paramètres pour obtenir de nouvelles morphologies, qui agissent sur les cinétiques de croissance ou la stabilité thermodynamique des faces cristallographiques de l'anatase.

2.3. Synthèses d'anatase avec la face $\{101\}$ favorisée

2.3. a. Adsorption sélective de molécules organiques

Rappelons que l'on arrive à stabiliser la phase anatase grâce à l'enthalpie libre de surface qui joue un rôle important pour la synthèse de nanoparticules. Il devrait donc être également possible d'agir sur les enthalpies libres de surface des différentes faces cristallographiques pour favoriser thermodynamiquement l'une de ces faces par rapport aux autres. Ainsi, nous allons ajouter durant la synthèse des molécules organiques. Ces molécules vont pouvoir influencer sur les cinétiques de croissance en modifiant la réactivité des faces cristallographiques pendant l'étape de croissance.

Elles peuvent également, lors de l'étape de murissement, stabiliser thermodynamiquement certaines des faces cristallographiques de l'anatase. La stabilisation de la surface va dépendre de son interaction avec les molécules organiques et donc dépendre de la nature des fonctions portées par les molécules. Ces additifs vont ainsi permettre d'obtenir de nouvelles morphologies de nanoparticules en sur-exprimant certaines faces par rapport à ce que l'on aurait obtenu sans leur ajout.¹⁶

Le premier exemple que nous reportons est inspiré de la synthèse publiée par *Durupthy et al.*⁴³ Ce protocole est dérivé de la première synthèse d'hydrolyse de TiCl₄ décrite dans la partie précédente.

2.3. b. Protocole de AGlu

Protocole de AGlu.

- Dans un bain de glace et sous agitation, introduire goutte par goutte à l'aide d'une liquipette 11 mL de TiCl₄ dans 89 mL d'une solution de HCl (3 mol.L⁻¹).
- Dans un flacon de 500 mL, verser 50 mL de la solution ainsi préparée.
- Ajouter l'acide glutamique afin d'obtenir un ratio [AGlu]/[Ti] = 0,5.
- Ajuster le pH du mélange réactionnel à 4 et le volume global à 500 mL à l'aide de solutions de soude ([NaOH] = 1 ou 3 mol.L⁻¹) et d'eau déionisée (la concentration finale est alors [Ti] = 0,1 mol.L⁻¹).
- Contrôler la stabilisation du pH pendant au moins 15 minutes puis placer la solution à l'étuve pendant **48 h à 95 °C**.
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ([HNO₃] = 3 mol.L⁻¹) suivi d'un lavage à l'éthanol, la soude (1 mol.L⁻¹) et une dernière fois à l'acide nitrique puis à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyé finement.

Davantage de lavages ont été effectués pour éliminer l'additif organique. En effet, l'obtention de surface les plus propres possibles pour l'application en photocatalyse et DSSC est importante (cf Chap 2). Les simples lavages à l'eau et l'acide nitrique ne suffisant pas, nous avons choisi de laver toutes les particules impliquant des additifs organiques de la même manière en ajoutant une étape de lavage à la soude et l'éthanol. Nous reviendrons sur l'influence des lavages dans le chapitre 3.

Le diffractogramme RX montre sur la figure I.14, comme le confirme la spectroscopie Raman, que l'ajout d'acide glutamique pendant la synthèse permet d'obtenir des nanoparticules d'anatase pure. Le calcul des dimensions avec la formule de Debye-Scherrer montre que ces particules sont davantage anisotropes et l'on peut proposer finalement une morphologie de bipyramides allongées non tronquées.

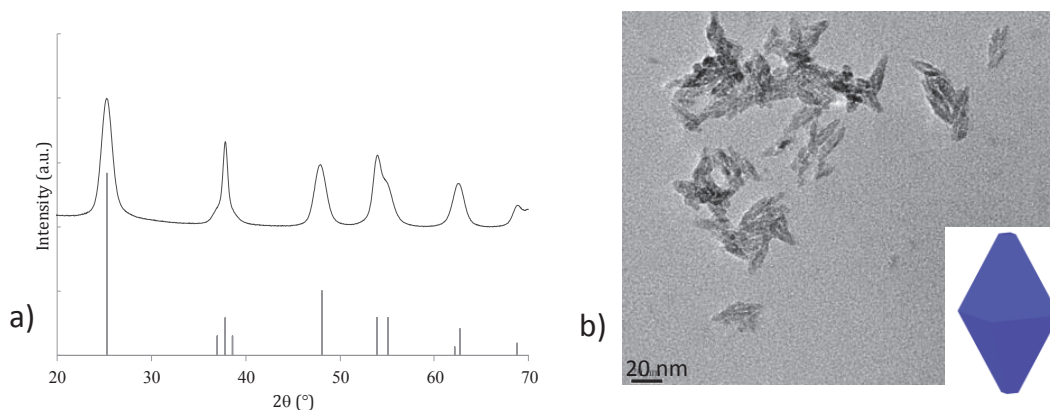
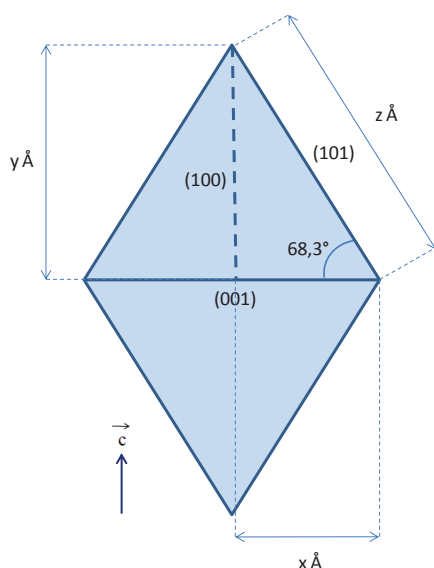


Figure I.14. a) Diffractogramme de AGLu avec les pics de référence de l'anatase b) Image MET des particules AGLu et représentation de la morphologie correspondante déduite du diffractogramme.

Dans le cas d'une bipyramide d'anatase non tronquée, le rapport entre la hauteur et le côté de sa base est d'environ 2,5 (Fig. I.15). Or, nous obtenons ici un rapport d'anisotropie de 2,4 ; ce qui conduit à conclure que l'on a très peu de faces $\{001\}$ et que les bipyramides sont proches de bipyramides non tronquées.



Rapport d'anisotropie d'une bipyramide parfaite d'anatase :

$$\frac{y}{x} = \tan 68,3^\circ \approx 2,51$$

avec $68,3^\circ$ l'angle entre les faces (101) et (001) de l'anatase

Figure I.15. Bipyramide parfaite d'anatase observée selon $[010]$

Cette morphologie est confirmée par MET, des bipyramides plus allongées que ceux obtenus pour *ApH4* sont observées. L'acide glutamique permet donc une stabilisation thermodynamique de la face $\{101\}$ par rapport aux autres conduisant à des particules n'exposant quasiment que celle-ci. Or, il s'agit d'anatase pure alors que nous avons montré que le même protocole sans cet additif conduisait à un mélange anatase/brookite.

2.3.c Contrôle de l'anisotropie des bipyramides

Nous avons voulu regarder l'influence de la température et du mode de chauffage sur la taille et le rapport d'anisotropie de ces bipyramides allongées (Fig I.16.).

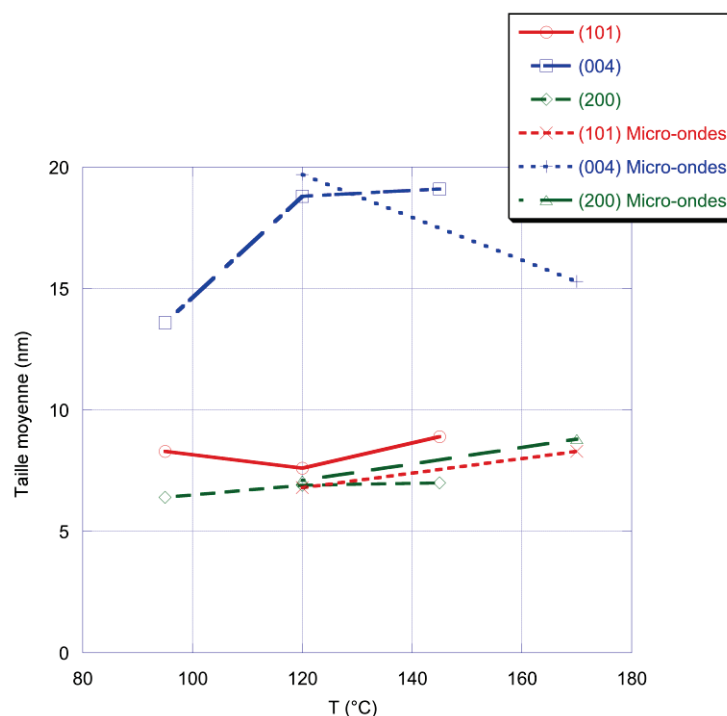


Figure I.16. Influence de la température et du mode de chauffage sur les dimensions normales aux faces {101}, {001} et {100} des bipyramides d'anatase.

On note que la dimension selon la normale à la face {001} est nettement plus grande pour des températures supérieures à 95 °C que pour les deux autres directions. Puisque l'on a montré précédemment que la température avait finalement peu d'influence sur la taille des particules en l'absence d'additif dans la gamme explorée, les différences dans les dimensions reportées peut s'expliquer par l'adsorption plus ou moins efficace de l'acide glutamique.

A 95 °C, l'anisotropie est moyenne alors qu'elle augmente pour des températures de 120 et 145 °C. En revanche, à 170 °C, il semble que l'adsorption devienne moins efficace. Ceci est probablement dû à la modification des propriétés acido-basiques des acides organiques ainsi que celles des sites de surface lors de synthèses hydrothermales à plus haute température.

Nous avons poursuivi une étude expérimentale en faisant varier la longueur de la chaîne carbonée de l'acide aminé pour voir si l'on pouvait contrôler le rapport d'anisotropie des particules également de cette façon (Fig. I.17). Cette étude montre qu'il est effectivement possible de contrôler le rapport d'anisotropie des bipyramides en modifiant la longueur de la chaîne carbonée de l'acide aminé utilisé, le rapport étant optimal pour 4 à 5 carbones. La phase brookite apparaît pour des molécules dont la taille de la chaîne carbonée est plus petite ou plus grande que ces valeurs. Ceci montre à nouveau que lorsque l'acide aminé est capable de stabiliser la face {101}, elle stabilise également la structure anatase par rapport à la brookite : la perte d'anisotropie dans les cas marqués par l'étoile s'accompagne donc de l'obtention d'un mélange de phases. Les mêmes tendances ont été obtenues avec les mêmes diacides carboxyliques sans fonction amine. La fonction amine n'est donc pas essentielle au contrôle morphologique.

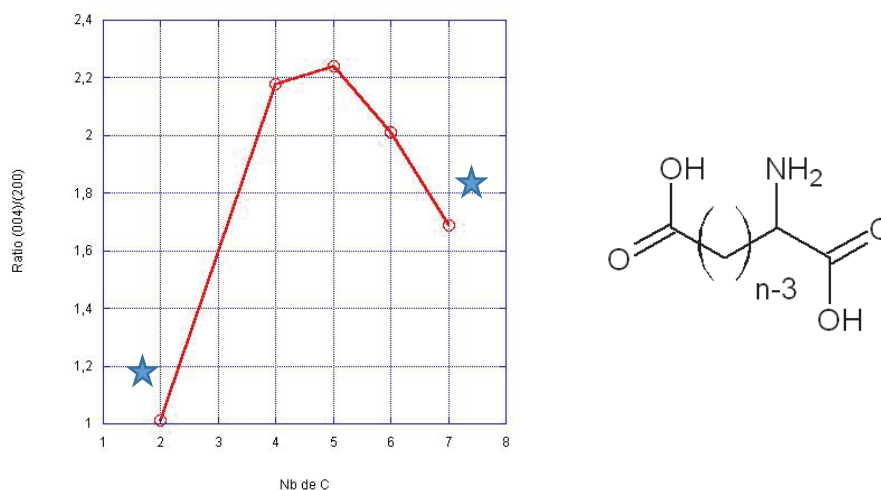


Figure I.17. Influence de la taille de la chaîne carbonée sur l'anisotropie de la bipyramide d'anatase. L'étoile indique un mélange des phases anatase et brookite. Pour $n=2$, la molécule est en réalité la glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et la molécule pour $n=3$ n'existe pas.

Nous avons également réalisé la synthèse avec l'acide fumérique et maléique, qui sont des diacides carboxyliques de la taille de l'acide succinique (4 carbones) mais présentant une double liaison (le premier étant *trans* et le second *cis*). Dans les deux cas nous n'avons pas obtenus des bipyramides. Ceci montre que la liberté conformationnelle du surfactant est nécessaire pour opérer une bonne adsorption de l'acide et donc permettre la stabilisation de la face $\{101\}$.

Nous avons essayé d'opérer la stabilisation par un acide aminé différent comme l'histidine (avec une fonction acide carboxylique, une fonction amine en alpha du COOH et un cycle imidazole en bout de chaîne, Fig. I.18). Nous avons obtenu des plaquettes singulièrement différentes de ce que l'on avait pour ApH4 et pouvant exprimer davantage de $\{001\}$. Cependant, cela conduit également à une grande quantité de brookite et nous avons donc écarté cette synthèse.

Cependant, il est intéressant de noter à nouveau sur cet exemple que seule la présence d'une fonction acide carboxylique ne suffit pas à obtenir une face $\{101\}$ favorisée, l'interaction avec l'anatase étant probablement modifiée par le cycle imidazole à caractère basique.

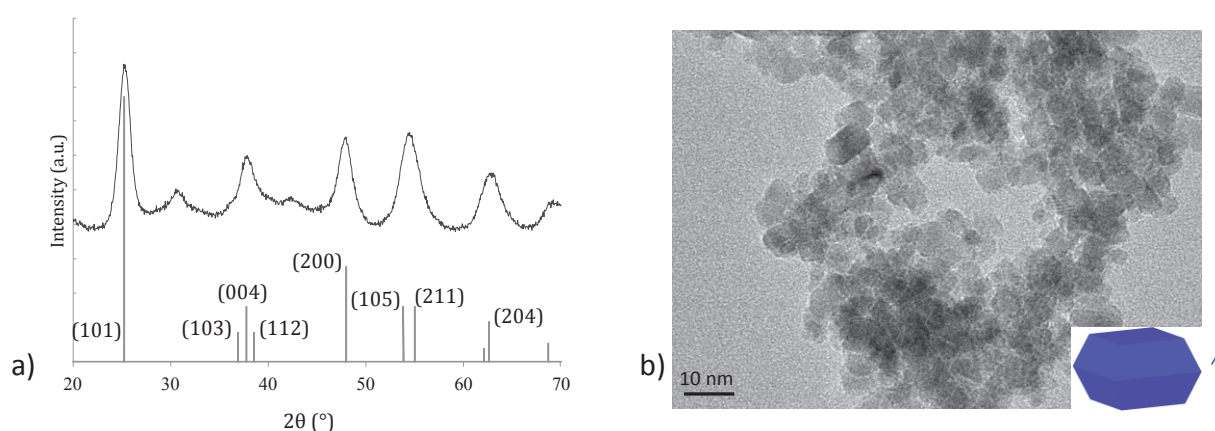


Figure I.18. a) Diffractogramme RX avec les pics de référence de l'anatase obtenue par ajout d'histidine b) Image MET des particules et représentation de la morphologie correspondante déduite du diffractogramme.

Enfin, nous avons cherché à quantifier le nombre de molécules d'acide glutamique que l'on pouvait adsorber sur des particules d'anatase. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Fanny d'Orlyé de l'Unité de Pharmacologie Chimique Génétique et Imagerie de l'ENSCP avec le dosage de l'acide glutamique par électrophorèse capillaire (Fig. I.19).

Le but est dans un premier temps de pouvoir quantifier la quantité d'acide glutamique adsorbée sur *AGlu*. Après lavage des particules et redispersion dans l'eau, une concentration variable d'acide glutamique est introduite dans la suspension et laisser à équilibrer. Les particules avec l'acide glutamique adsorbées sont alors centrifugées puis les surnageants dosés par électrophorèse capillaire.

Cette étude est préliminaire et mériterait des vérifications et manipulations supplémentaires. Nous avons mesuré une valeur d'environ 0,8 molécule d'acide glutamique par nm² ce qui montre une couverture importante des nanoparticules par l'acide aminé.

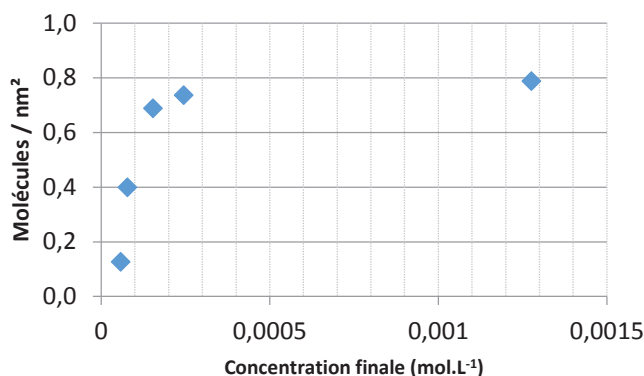


Figure I.19. Isotherme d'adsorption d'acide glutamique sur l'échantillon AGlu obtenu par électrophorèse capillaire

Ainsi, les conditions d'hydrolyse vues jusqu'alors, sauf pour l'échantillon AμW, ne permettent de s'éloigner énormément de la morphologie en bipyramides tronquées observables dans la nature. De fait, les conditions sont proches des conditions géothermales.

Si nous souhaitons obtenir des morphologies nettement différentes, il va falloir fortement modifier les conditions d'hydrolyse simples et utiliser des protocoles permettant un contrôle différent des cinétiques de nucléation/croissance des particules.

2.4. Synthèses d'anatase avec les faces {100} et {001} favorisées

2.4.a. Adsorption sélective de molécules organiques et formation d'un gel

Sugimoto et al. ont montré l'intérêt d'une étape de formation d'un gel avant l'étape de nucléation. Après croissance et murissement en autoclaves, des morphologies originales d'anatase pure sont obtenues. L'étape de gel permet en effet d'éviter le précipité amorphe formé immédiatement lors de l'hydrolyse de TiCl₄ et devient la nouvelle source de précurseur. Les protocoles des trois synthèses suivantes sont inspirés de leurs travaux.^{44,65-67}

Le précurseur utilisé pour ce type de synthèse est l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ que l'on appellera TIPO. Ce choix se justifie car le TIPO est moins réactif vis-à-vis de l'hydrolyse et ne forme pas immédiatement un amorphe après alcalinisation. Utiliser ce précurseur fait que le protocole ne peut plus être considéré comme purement en milieu aqueux puisque la condensation de l'alcoxyde de titane libère de l'isopropanol (en plus de la grande quantité de molécules organiques utilisée par la suite).

Afin de protéger davantage le précurseur de l'hydrolyse, la première étape consiste en l'ajout de triéthanolamine $\text{N}\{(\text{CH}_2)_2\text{OH}\}_3$ qui complexe le Ti^{IV} pour en faire une espèce stable en milieu aqueux, même à pH élevé. En chauffant à température relativement douce ($100\text{ }^\circ\text{C}$) ce complexe en milieu basique (pH 9 à 12) conduit à un gel translucide, sans germe.

Le gel est ensuite utilisé pour former les nanoparticules, en tant que source de précurseur de charge nulle. Le gel est transféré dans un autoclave afin de pouvoir augmenter la température et la pression de synthèse, ce qui va apporter l'énergie nécessaire à la nucléation et à la croissance au fur et à mesure de la dégradation du gel.

Ce type de synthèse permet un contrôle de la libération en précurseur afin de ne pas former d'amorphe et d'éviter des nucléations supplémentaires en s'assurant qu'après la première nucléation la concentration en précurseur ne dépasse jamais C_s (cf I.1).

2.4.b. Protocole de ASpheres

Le premier protocole repris dans ce chapitre correspond à la synthèse précédente, sans additif organique supplémentaire.

Protocole de ASpheres

- Dans un flacon de 50 mL, introduire 5,6 mL de TIPO pur, 5,4 mL de triéthanolamine (TEOA) pur et 29 mL d'eau distillée. Laisser agiter au moins 15 minutes.
- Dans un flacon de 50 mL, ajouter à la solution d'acide organique ainsi préparée 20 mL de la solution de TIPO avec le TEOA sous agitation vigoureuse.
- Ajuster le pH à 8,5 à l'aide d'une solution de NaOH (1 mol.L^{-1}) et de HClO_4 (1 mol.L^{-1}) et attendre la stabilisation pendant au moins 15 minutes.
- Étuer à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h.
- Une fois refroidies à température ambiante, répartir les solutions dans des autoclaves et mettre à l'étuve à $140\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h.
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3\text{ mol.L}^{-1}$) suivi par un lavage à l'éthanol, la soude (1 mol.L^{-1}) et une dernière fois à l'acide nitrique puis à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyé finement.

La TEOA protège le TIPO contre l'hydrolyse en formant une substance visqueuse jaune. Ni l'ajout d'eau ni l'ajustement du pH ensuite n'entraîne la formation d'un amorphe. Après évolution à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h en flacon, on obtient un gel translucide jaune qui peut-être dégradé à $140\text{ }^\circ\text{C}$ en autoclave.

Ce protocole permet d'obtenir des nanoparticules d'anatase plus isotropes et d'une taille plus grande que celles jusqu'alors obtenues (Fig. I.20.). Il est difficile de définir une morphologie pour cette synthèse. Elles présentent une surface spécifique de 145 m²/g. La TEOA ne joue pas un rôle dans le contrôle morphologique avant un pH de synthèse plus élevé. Cette tendance avait été observée par *Sugimoto & al.* à partir d'un pH plus haut que pour cette étude qui donnait des particules moins anisotropes.

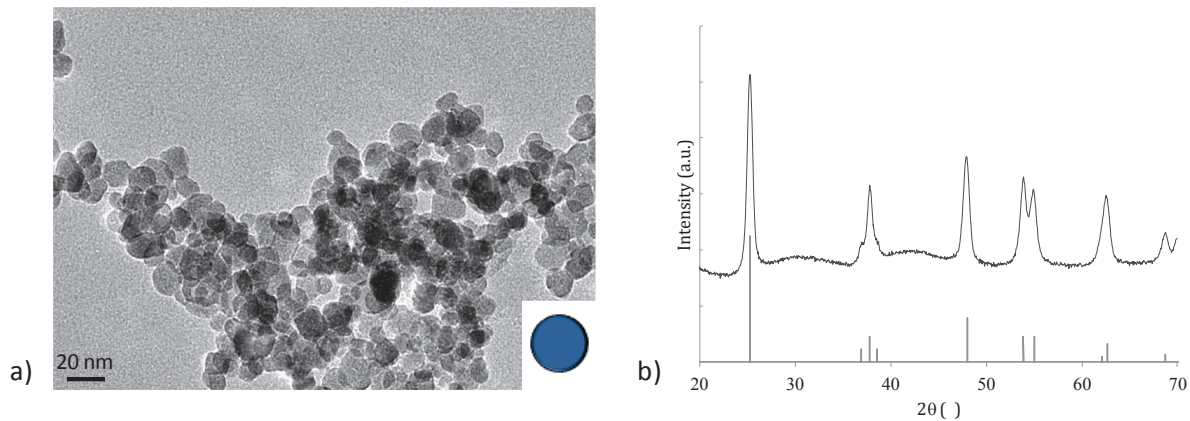


Figure I.20. a) Image TEM des particules *ASpheres* et b) diffractogramme avec les pics de référence de l'anatase.

En effet, un changement du pH de synthèse de 8,5 à 10 dans le protocole *ASpheres* permet d'obtenir des ovoïdes allongés (Fig. I.21). Ainsi cette synthèse montre la grande importance du pH avec un impact bien plus fort que dans le cas des synthèses passant par la formation d'un amorphe.

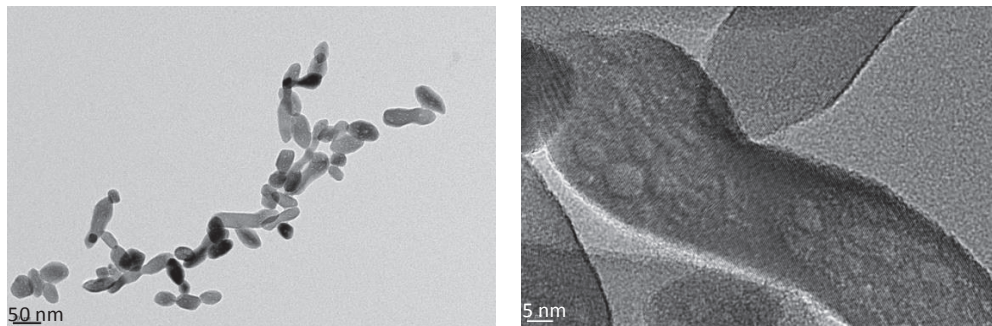


Figure I.21. Images MET (a) et HRTEM (b) des particules *ASpheres* pour un pH de synthèse de 10

2.4.c. Protocole de ARods

A partir du même protocole mais en ajoutant de l'éthylenediamine C₂H₄(NH₂)₂ pendant la synthèse en tant que surfactant, nous obtenons un tout autre type de morphologie. A noter que nous avons dû modifier les paramètres de synthèse reportés par *Sugimoto et al.* (dans certains cas, les concentrations ne nous permettaient pas même d'obtenir le gel).

Protocole de ARods

- Dans un flacon de 50 mL, introduire 5,6 mL de TIPO pur, 5,4 mL de triéthanolamine (TEOA) pur et 29 mL d'eau distillée. Laisser agiter au moins 15 minutes.

- Dans un flacon de 50 mL, ajouter à la solution d'acide organique ainsi préparée 20 mL de la solution de TIPO avec le TEOA sous agitation vigoureuse.
- Ajouter l'éthylenediamine (concentration finale de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Ajuster le pH à 10,5 à l'aide d'une solution de NaOH (1 mol.L^{-1}) et de HClO_4 (1 mol.L^{-1}) et attendre stabilisation pendant au moins 15 minutes. Veillez à ne pas dépasser le pH de consigne car un excès de perchlorate entraîne l'apparition de brookite.
- Etuver à 100°C pendant 24 h.
- Une fois refroidies à température ambiante, répartir les solutions dans des autoclaves et mettre à l'étuve à 140°C pendant 72 h.
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) suivi par un lavage à l'éthanol, à la soude (1 mol.L^{-1}) et une dernière fois à l'acide nitrique puis à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyé finement.

La mesure par Debye-Scherrer sur le diffractogramme de poudre (Fig. I.22) conduit à une dimension de cristallites d'environ 20 nm pour la dimension normale à la face $\{001\}$ et 10 nm pour celle normale à la $\{100\}$, soit un rapport d'anisotropie de 2.

L'observation au MET (Fig. I.22) montre des bâtonnets d'environ 200 nm de long pour environ 15 nm de large. Ceci s'explique par le fait que les particules sont polycristallines et les bâtonnets sont constitués d'assemblages orientés de cristallites anisotropes alignés selon l'axe $[001]$. La surface spécifique de ces particules est de $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

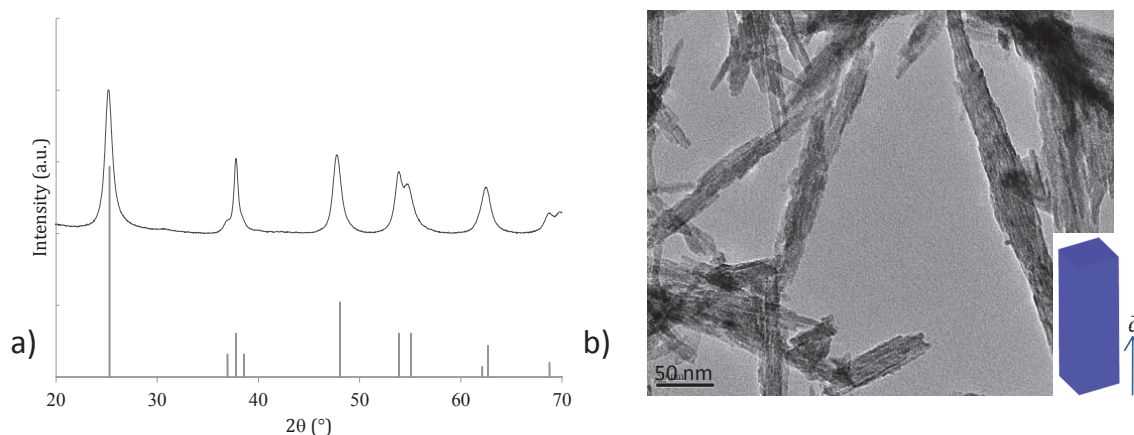


Figure I.22. a) Diffractogramme de l'échantillon ARods avec les pics de référence de l'anatase. b) Image MET de ARods et représentation de la morphologie correspondante déduite du diffractogramme.

Grâce à l'addition d'éthylenediamine, il a été obtenu des particules dont la morphologie diffère nettement des précédentes, très allongée selon l'axe $[001]$ sans pourtant se présenter sous forme de bipyramides. Les faces latérales des bâtonnets pourraient donc correspondre à la face $\{100\}$ de l'anatase.

On peut cependant montrer que d'autres molécules présentant la fonction amine permettent ce contrôle, y compris l'ammoniaque NH_3 (Fig I.23.a). La fonction amine ici, contrairement à ce que l'on a montré avec l'acide glutamique pour les faces $\{101\}$ permet bien de stabiliser les faces $\{100\}$. Nous avons également essayé de substituer le TEOA par l'éthanolamine ou la diéthanolamine avec des

résultats moins satisfaisants en termes d'anisotropie des particules (rapport plus faible et dispersité plus grande, Fig. I.23.b).

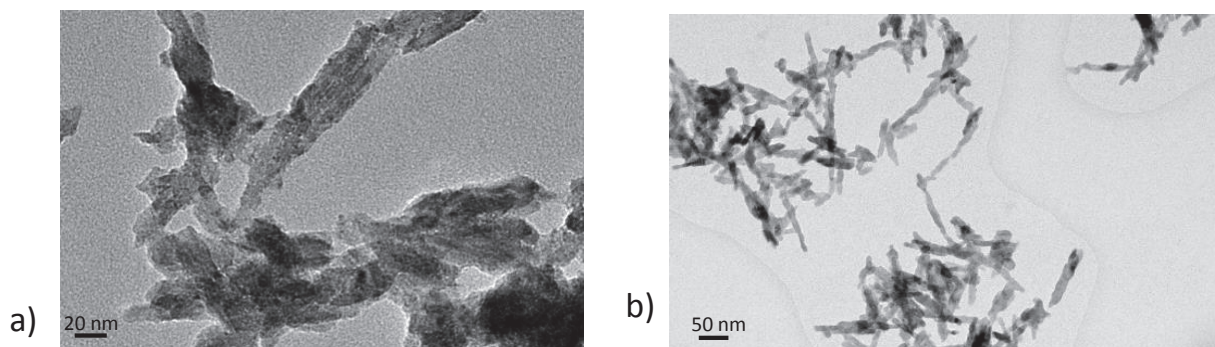


Figure I.23. Image TEM de particules selon le protocole *ARods* pour lesquels l'éthylenediamine a été remplacée par l'ammoniaque pour a) et la TEOA par l'éthanolamine pour b). Les lavages ont été limités à l'eau, à l'acide nitrique puis à l'eau dans ce cas, ce qui explique la gangue organique encore visible.

2.4.d. Protocole de ACubes

En adaptant ce type de synthèse et en ajoutant cette fois l'acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, il est apparu possible d'obtenir une morphologie nettement différente.

Protocole de ACubes

- Dans un flacon de 50 mL, introduire 5,6 mL de TIPO pur, 5,4 mL de triéthanolamine (TEOA) pur et 29 mL d'eau distillée. Laisser agiter au moins 15 minutes.
- Dans un flacon de 50 mL, ajouter à la solution d'acide organique ainsi préparée 20 mL de la solution de TIPO avec le TEOA sous agitation vigoureuse.
- Ajouter l'acide oléique (90 %_m, concentration finale de 0,2 mol.L⁻¹).
- Ajuster le pH à 10,5 à l'aide d'une solution de NaOH (1 mol.L⁻¹) et de HClO₄ (1 mol.L⁻¹) et attendre stabilisation pendant au moins 15 minutes. Veillez à ne pas dépasser le pH de consigne car un excès de perchlorate entraîne l'apparition de brookite.
- Etuver à 100 °C pendant 24 h.
- Une fois refroidies à température ambiante, répartir les solutions dans des autoclaves et mettre à l'étuve à 140 °C pendant 72 h.
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ([HNO₃] = 3 mol.L⁻¹) suivi par lavage à l'éthanol, la soude (1 mol.L⁻¹) et une dernière fois à l'acide nitrique puis à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyé finement.

Le diffractogramme (ainsi que la spectroscopie Raman) montre en figure I.24 que l'on a ici des nanoparticules d'anatase pure de 24 nm pour la dimension normale à la {001} et 22 nm pour celle normale à la {200}.

Ceci est confirmé par TEM et les nanoparticules semblent être des cubes, exposant des faces $\{100\}$ et $\{001\}$. Nous reviendrons plus en détails au cours des publications et lors du chapitre 3 sur la morphologie exacte de cet échantillon et notamment sur l'influence des lavages.

La redispersion dans l'eau de cette synthèse est difficile, signe qu'il reste probablement de l'acide oléique et de la TEOA, malgré les lavages. La surface spécifique est faible, environ $90 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

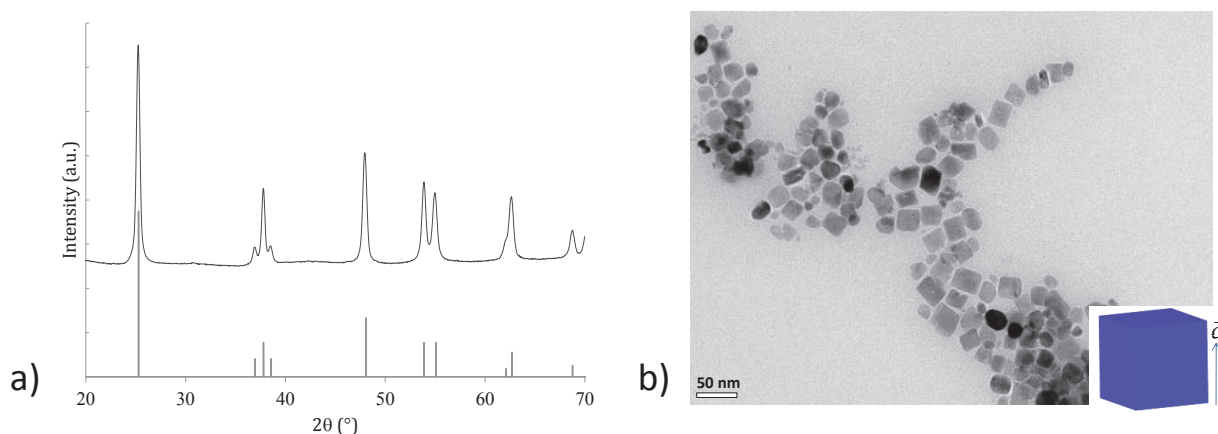


Figure 1.24. a) Diffractogramme de l'échantillon *ACubes* avec les pics de référence de l'anatase. b) Image MET de *ACubes* et représentation de la morphologie correspondante déduite du diffractogramme.

Il pourrait être surprenant de voir qu'un acide carboxylique, fonction qui permettait de stabiliser la face $\{101\}$, favorise ici d'autres familles de faces. En réalité, dans le cas de l'ajout d'acide glutamique, les surfaces des nanoparticules d'anatase étaient alors chargées positivement (pH 4 pour un PIE de 5,5). La fonction carboxylate de l'acide aminé pouvait donc s'adsorber sur les sites acides.

Dans le cas d'*ACubes*, nous sommes en milieu basique. Les surfaces d'anatase et la fonction carboxylate de l'acide oléique sont donc chargées négativement. L'adsorption est donc de nature différente et pourrait être similaire à celle obtenue avec les acides carboxyliques longue chaînes/tensio-actifs dans le cas des métaux (cf Chap. 4).

L'acide stéarique a également été ajouté et permet d'obtenir des cubes moins bien définis qu'avec l'acide oléique et nous ne reporterons donc pas ici ces résultats.

Nous avons essayé d'adapter ces protocoles avec un chauffage en four micro-onde. Cependant nous n'avons obtenus ni bâtonnets ni cubes. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il est impossible d'obtenir le gel par chauffage micro-onde (peut-être à cause des vibrations des molécules d'eau trop énergétiques pour le stabiliser).

Enfin, nous avons essayé d'adapter sans succès ce protocole au précurseur moins coûteux et plus utilisé TiCl_4 en le protégeant par de la triéthanolamine (Fig 1.25.). Ce qui a été obtenu est intéressant car il semble qu'il s'agit de feuillets de quelques centaines de nanomètres pouvant exposer des faces $\{001\}$, avec une présence de phase amorphe importante. Devant l'impossibilité d'attribuer une forme et des faces exposées pour cet échantillon, nous n'avons pas poursuivi davantage l'étude.

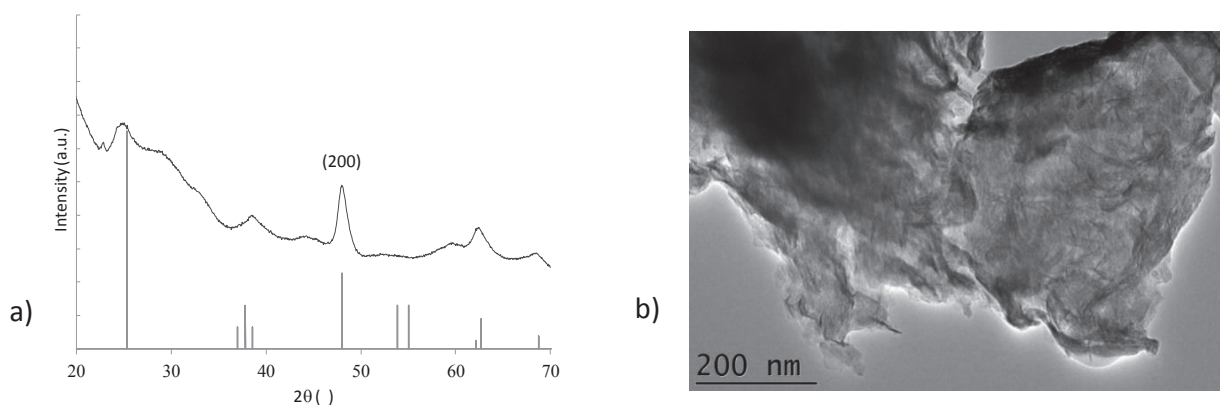


Figure I.25. a) Image TEM des particules obtenues en substituant le TIPO par du TiCl_4 dans le protocole ACubes et b) Diffractogramme RX avec les pics de référence de l'anatase.

2.5. Compléments et définition des morphologies modèles

2.5.a. Protocole de EthCubes

La littérature fournit d'autres méthodes pour obtenir des morphologies de nanoparticules d'anatase différentes. Les réactions non hydrolytiques n'ont pas été utilisées car elles ne sont pas adaptées au cadre de chimie verte et de possibilités d'industrialisation que nous nous étions fixés. De plus, la compréhension des mécanismes est plus limitée dans ce cas et la comparaison avec les modèles existants dans la littérature ainsi qu'avec les résultats de chimie théorique sont plus délicates.^{68,69}

Il existe également des réactions hydrolytiques ayant place en milieu organique. Elles permettent souvent une meilleure dispersité de taille et de morphologie des nanoparticules. Nous citons ici un exemple de synthèse réalisée, adapté des travaux de Do&col.⁶⁹ A nouveau l'acide oléique, ajouté à l'oleylamine, est utilisé pour le contrôle morphologique mais le but est de réaliser la synthèse en une étape. Pour cela, un alcoxyde est utilisé en tant que précurseur. En revanche, l'hydrolyse est ralentie grâce à un apport limité en eau. En effet, le précurseur est dissous dans de l'éthanol puis chauffé et mis sous pression de vapeur saturante en eau dans un autoclave (au point azéotrope, la pression de vapeur saturante en eau est donc constante durant la synthèse).

Protocole de EthCubes

- Dans un récipient en verre, introduire 1 mmol titanium(IV) butoxyde, de 4 (8) mmol d'acide oléique, 6 (2) mmol d'oleylamine et 20 mmol d'éthanol absolu.
- Placer le récipient en verre dans un liner en teflon et est baigné dans de l'éthanol 96 %_m (environ à 1/3 de la hauteur du récipient).
- A la sortie de l'étuve, retirer la majorité de la solution surnageante. Centrifuger le sol 20 minutes à 65000 g.
- Laver le solide par redispersion, ultrasonication et centrifugation une première fois à l'eau distillée puis à l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$) et une dernière fois à l'eau distillée.
- Sécher le solide sous flux d'air sec et broyer finement.

Cette synthèse permet (Fig. I.26.a) l'obtention de nanoparticules cubiques d'anatase pure de dimension plus faible que pour ACubes et davantage monodisperses. La redispersion dans l'eau (ainsi

que le lavage) de nanoparticules obtenues avec ce type de synthèse est souvent difficile et l'on obtient des agrégats. De plus, il n'est pas évident que la nature de la surface des particules en milieu organique ne soit pas modifiée une fois redispersées dans l'eau.

En modifiant les conditions de synthèse, il est également possible d'obtenir de petits bâtonnets d'anatase pure (Fig I.26.b).

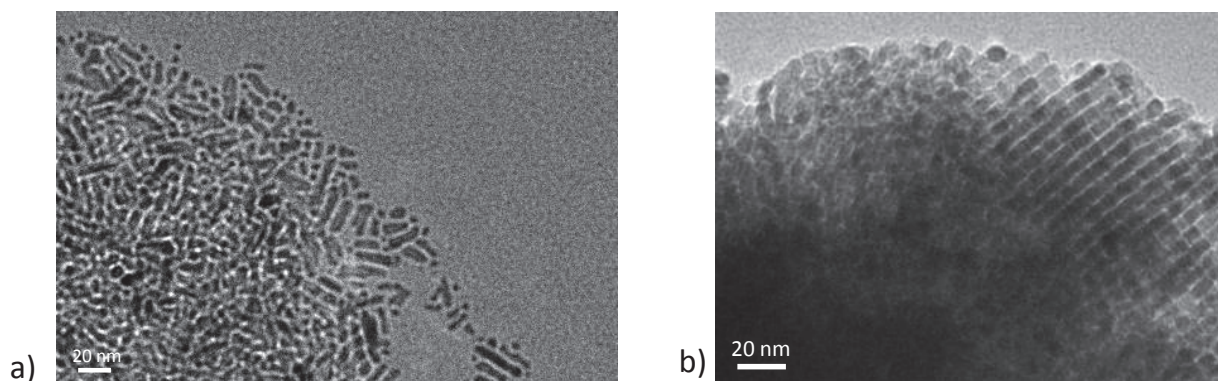


Figure I.26. a) Image MET des particules *EthCubes*. b) Image MET des particules *EthCubes* pour les quantités d'acide oléique et oleylamine indiquées entre parenthèses

2.5.b. Bilan : quatre morphologies modèles d'anatase et une référence

Grâce à la chimie sol-gel, en jouant sur le pH, la température, le mode de chauffage ou les additifs organiques, il a été possible d'obtenir un bon contrôle structural. En effet, nous n'allons discuter ici, que d'échantillons d'anatase pure. Ensuite, nous avons montré que nous pouvions contrôler la taille des nanoparticules d'anatase. Enfin, nous avons obtenu 4 morphologies modèles bien différentes d'anatase pour la suite de notre étude (Fig I.27).

Maintenant que nous avons rempli le cahier des charges concernant la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane, nous allons pouvoir tester leurs propriétés photoélectroniques en relation avec leur morphologie.

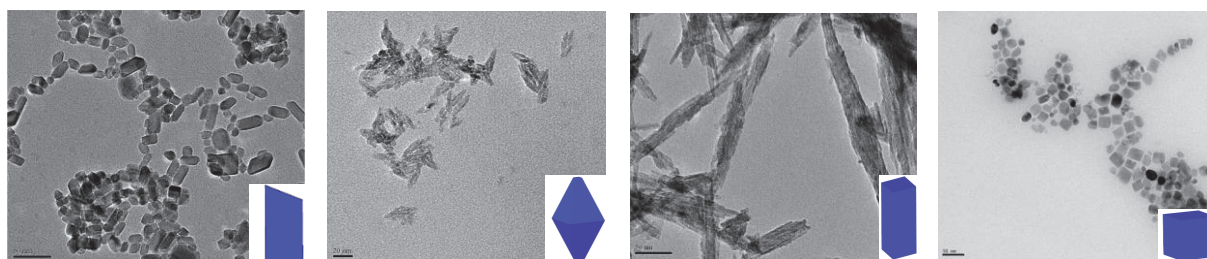


Figure I.27. Les quatre morphologies modèles d'anatase retenues

Références du Chapitre 1 hors publication 1

1. Erçag, E., Apak & R. Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of Red Mud : Recovery of TiO₂ , Al₂O₃ and Pig Iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol* **70**, 241–246 (1997).
2. Duyvesteyn, W., Sabacky, B., Verhulst, D., West-Sells, P., Spitler, T. Processing Titaniferous Ore To Titanium Dioxide Pigment. US **Patent** (2000).
3. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/stat/>.
4. Zhu, Z., Zhang, W. & Cheng, C. Y. A literature review of titanium solvent extraction in chloride media. *Hydrometallurgy* **105**, 304–313 (2011).
5. Suzuki, A. & Tukuda, R. Kinetics of the Transition of Titanium Dioxide Prepared by Sulfate Process and Chloride Process. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **42** 1853–1857 (1969).
6. <http://www.cristalglobal.com/>.
7. Denecker, G., Verhoeven, W., Leuridan, J. & Sluyts, D. Process for the Production of High-Grade Titanium Dioxide by Sulfate Method. US **Patent** (1989).
8. Yang, F. & Hlavacek, V. Effective Extraction of Titanium from Rutile by a Low-Temperature Chloride Process. **46**, 355–360 (2000).
9. Anatase : <http://www.mindat.org/min-213.html> ; Rutile : <http://www.mindat.org/min-3486.html> ; Brookite : <http://www.mindat.org/min-787.html>.
10. Mitsuhashi, T. & Kleppa, O. Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs. *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 356–357 (1979).
11. Ranade, M. R., Navrotsky, A., Zhang, B. H., Banfield, J. F., Elder, S. H. *et al.* Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl Acad. Sci. U S A* **99**, 6476–6481 (2002).
12. Muscat, J., Swamy, V. & Harrison, N. M. First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phys. Rev. B* **65**, 1–15 (2002).
13. Barnard, A. S., Zapol, P. & Curtiss, L. A. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO₂ Nanocrystals in Water. *J. Chem. Theory Comput.* 107–116 (2005).
14. Zhang, H. & Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates : Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3481–3487 (2000).
15. Zhang, H. & Banfield, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **8**, 2073–2076 (1998).
16. Jolivet, J.-P. De la solution à l'oxyde. *InterEditions* (1994)
17. Lazzeri, M., Vittadini, A. & Selloni, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B* **63**, 1–9 (2001).
18. Diebold, U., Ruzycki, N., Herman, G. S. & Selloni, A. One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase. *Catalysis Today* **85**, 93–100 (2003).
19. Reddy, K. M., Manorama, S. V & Reddy, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Mat. Chem. Phys.* **78**, 239–245 (2003).
20. Valencia, S., Marín, J. M. & Restrepo, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *Open Mater. Sci. J.* **4**, 9–14 (2010).
21. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959, (2007).
22. Kim, K., Kim, S. & Kim, H. Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles. *Colloids and Surfaces A* **254**, 99–105 (2005).
23. Lim, K. T., Hwang, H. S., Ryoo, W. & Johnston, K. P. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Utilizing Hydrated Reverse Micelles in CO₂. *Langmuir* **20**, 2466–2471 (2004).
24. Lee, M. S., Park, S. S., Lee, G., Ju, C. & Hong, S. Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* **101**, 283–290 (2005).
25. Wu, J. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide. *J. Cryst. Growth* **269**, 347–355 (2004).
26. Peng, X. & Chen, A. Aligned TiO₂ nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone. *J. Mater. Chem.* **14**, 2542–2548 (2004).
27. Varghese, B. O. K., Gong, D., Paulose, M., Ong, K. G. *et al.* Extreme Changes in the Electrical Resistance Current of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure. *Adv. Mater.* **15**, 624–627 (2003)
28. Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F. & Dozier, A. Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **256**, 83–88 (2003).
29. Wu, J., & Yu, C. Aligned TiO₂ Nanorods and Nanowalls. *J. Phys. Chem. B* **108**, 3377–3379 (2004).
30. Xiang, B., Zhang, Y., Luo, X. H., Zhu, Y. W., Zhang, H. Z. & Yu, D. P. Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1152, (2005).
31. Kim, C., Moon, B., Park, J., Choi, B. & Seo, H. J. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant. *J. Cryst. Growth* **257**, 309–315 (2003).
32. Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q. & Li, Y. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* **437**, 121–124 (2005).
33. LaMer, V. & Dinegar, R. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. the Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).

34. Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L. & Jolivet, J.-P. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1116–1121 (2001).
35. Lv, B. Jun, Y., Liu, Z., Tuian, H., Xu, Y., Wu, D. & Sun, Y. Single-Crystalline Dodecahedral and Octodecahedral -Fe₂O₃ Particles Synthesized by a Fluoride Anion-Assisted Hydrothermal Method. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3987–3996 (2010).
36. Jun, Y., Casuala, M., Sim, J. W., Kim, S. Y., Cheon & Alivisatos, A. *et al.* Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. 15981–15985 (2003).
37. Li, T., Tian, B., Zhang, J., Dong, R., Wang, T. & Yang, F. Facile Tailoring of Anatase TiO₂ Morphology by Use of H₂O₂ : From Microflowers with Dominant {101} Facets to Microspheres with Exposed {001} Facets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 6704–6712 (2013).
38. Jiang, L., Sun, G., Zhou, Z., Sun, S., Wang, Q. *et al.* Size-Controllable Synthesis of Monodispersed SnO₂ Nanoparticles and Application in Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8774–8778 (2005).
39. Pottier, A., Cassaignon, S., Chanéac, C., Villain, F., Tronc, E. & Jolivet, J. P., Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **13**, 877–882 (2003).
40. Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L. & Jolivet, J.-P. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1116–1121 (2001).
41. Koelsch, M., Cassaignon, S., Minh, C. T., Guillemoles, J. F. & Jolivet, J. P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films* **452**, 86–92 (2004).
42. Möckel, H., Giersig, M. & Willig, F. Formation of uniform size anatase nanocrystals from bis(ammonium lactato)titanium dihydroxide by thermohydrolysis. *J. Mater. Chem.* **9**, 3051–3056 (1999).
43. Durupthy, O., Bill, J. & Aldinger, F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Crystal Growth & Design* **7**, 2696–2704 (2007).
44. Sugimoto, T., Zhou, X., Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 53–61 (2003).
45. Fiche JCPDS 00-021-1272.
46. Fiche JCPDS 04-007-0758.
47. Jolivet, J.-P., Froidefond, C., Pottier, A., Chanéac, C., Cassaignon, S., Tronc, E. & Euzen, P. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *J. Mat. Chem.* **14**, 3281–3288 (2004).
48. Caddick, S. Microwave Assisted Organic Reactions. *Tetrahedron* **51**, 10403–10432 (1995).
49. Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 6250–6284 (2004).
50. Rao, K. J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M. & Ramakrishnan, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.* **11**, 882–895 (1999).
51. Bilecka, I. & Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2**, 1358–1374 (2010).
52. McConnell, D. R. Energy Consumption: A Comparison Between the Microwave Oven and the Conventional Electric Range. *Journal of Microwave Power* **9**, 341, (1974).
53. Roberts, B. A. & Strauss, C. R. Toward Rapid, “Green”, Predictable Microwave-Assisted Synthesis. *Acc. Chem. Res.* **38**, 653–661 (2005).
54. Gedye, R. N., Smith, F. E. & Westaway, K. C. The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens. *Can. J. Chem.* **66**, 17–26 (1988).
55. Perreux, L. & Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* **57**, 9199–9223 (2001).
56. Micheal, D., Mingos, P. & Baghurst, D. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **20**, 1–47 (1991).
57. Horikoshi, S., Saitou, A., Hidaka, H. & Serpone, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Method. V. Thermal and Nonthermal Effects of Microwave Radiation on the Photocatalyst and on the Photodegradation of Rhodamine-B under UV/Vis Radiation. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5813–5822 (2003).
58. de la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A. & Moreno, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 164–178 (2005).
59. Kappe, C. O., Pieber, B. & Dallinger, D. Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality?. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52**, 1088–1094 (2013).
60. Corradi, A. B., Bondioli, F., Foher, B., Ferrari, A. M., Grippo, C., Mariani, E. & Villa, C. Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanopowders. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2639–2641 (2005).
61. Pol, V. G., Langzam, Y. & Zaban, A. Application of Microwave Superheating for the Synthesis of TiO₂ Rods. *Langmuir* **23**, 11211–11216 (2007).
62. Wang, H. E., Zheng, L. X., Liu, C. P., Liu, Y. K., Luan, C. Y. *et al.* Rapid Microwave Synthesis of Porous TiO₂ Spheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **115**, 10419–10425 (2011).
63. Jia, X., He, W., Zhang, X., Zhao, H., Li Z. & Feng, Y. Microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanorods with mesopores. *Nanotechnology* **18**, 075602, (2007).
64. Chiche, D., Chanéac, C., Revel, R. & Jolivet, J. P. Use of polyols as particle size and shape controllers: application to boehmite synthesis from sol-gel routes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6241–6248 (2011).
65. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 1. Solution chemistry of Ti(OH)(4-n)+(n) complexes. *J. Colloid Interface Sci.* **252**, 339–46 (2002).

66. Sugimoto, T. & Zhou, X. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by the gel-sol method 2. Adsorption of OH⁻ ions to Ti(OH)₄ gel and TiO₂ particles. *J. Colloid Interface Sci.* **252**, 347–53 (2002).
67. Sugimoto, T., Zhou, X. & Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 43–52 (2003).
68. Niederberger, M. Nonaqueous Sol – Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **40**, 793–800 (2007).
69. Dinh, C., Nguyen, T., Kleitz, F. & Do, T. A Solvothermal Single-Step Route Towards Shape-Controlled Titanium Dioxide Nanocrystals. *Can. J. Chem.* **90**, 8–17 (2012).
70. Baes, C. F. & Mesmer, R. E. The Hydrolysis of Cations. *WileyIntersciences* (1976).

Chapitre 2. Propriétés photoélectroniques des morphologies modèles d'anatase

L'activité photocatalytique des particules modèles d'anatase sera discutée dans la première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie, nous aborderons leur performance pour la conception de cellules solaires à colorant.

Première Partie : Activité photocatalytique des morphologies d'anatase

L'anatase est l'un des matériaux les plus étudiés pour des applications photocatalytiques qui allie de bonnes performances, une stabilité chimique importante, une toxicité faible et un coût peu élevé.¹ L'influence de la morphologie des nanoparticules d'anatase a notamment fait l'objet de nombreuses publications. Cependant, la dispersité des résultats dans la littérature ne permet pas une compréhension complète. De nombreux travaux rapportent souvent une synthèse originale et le test photocatalytique associé. L'étude de l'influence de la morphologie est cependant difficile à cause des grandes différences de protocoles de test photocatalytique utilisés.

Dans ce chapitre, les mécanismes de la photocatalyse seront présentés dans un premier temps afin de permettre la définition d'un protocole pertinent. Ensuite, les résultats de synthèse du chapitre 1 seront utilisés pour discuter, dans une même étude, l'activité photocatalytique des quatre morphologies d'anatase, comparée à la référence P25 de Evonik®. Enfin, afin de renforcer cette étude pour l'échantillon qui s'est avéré le plus efficace, une publication focalisera sur l'importance du choix du procédé photocatalytique.

1. Contexte de l'étude en photocatalyse

1.1. Historique et applications

En 1972, un article dans le journal *Nature* reporte la photolyse de l'eau par une électrode en rutile (oxydation en dioxygène) avec une contre-électrode de platine (réduction en dihydrogène).² L'idéal est d'avoir un matériau dont le band-gap est supérieur à 1,23 eV mais qui permette d'absorber dans un large domaine d'énergie du spectre solaire (le dioxyde de titane n'absorbe que 3 à 4 % de l'énergie solaire, Figure II.1).³ De nombreux semi-conducteurs ont été étudiés mais aucun n'a montré une plus grande activité que TiO₂ (notamment à cause de l'oxydation par les trous du semi-conducteur lui-même). Le dioxyde de titane est alors déjà un matériau photocatalytique de référence grâce à sa bonne stabilité chimique.

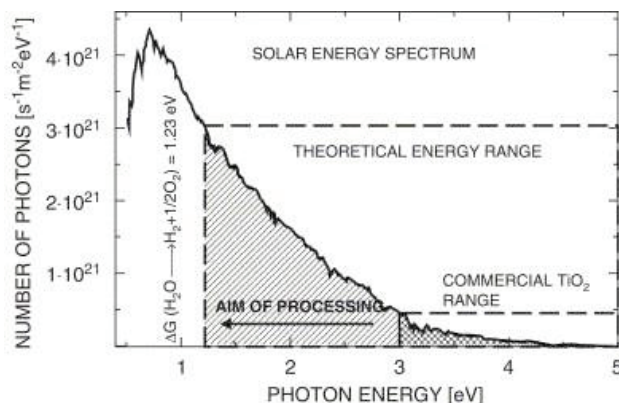


Figure II.1. Spectre d'énergie solaire (AirMass 1.5), comparé à celui absorbé par TiO_2 ³

Pour étendre la gamme de longueurs d'onde qu'absorbe le TiO_2 , il est possible d'y adsorber un colorant qui va permettre l'absorption des photons dans le visible. C'est la démarche qu'a réalisée M. Grätzel dans les années 1990 avec les cellules solaires à colorant et nous reviendrons sur cela dans la deuxième partie du chapitre.⁴ Aujourd'hui encore des efforts de recherche sont réalisés sur la photosensibilisation pour obtenir une absorption dans le visible du TiO_2 , que ce soit par dopage ou grâce à des nanocomposites ou des hétérostructures.⁵

Dans la décennie qui suit, les études sont étendues aux poudres de nanoparticules de dioxyde de titane. L'anatase est alors repérée comme l'une des structures les plus intéressantes pour ses propriétés photoélectroniques. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que le TiO_2 est utilisé sous forme de films pour la décomposition de molécules organiques par illumination sous UV. Grâce aux porteurs de charge créés en surface, les surfaces du TiO_2 deviennent davantage hydrophiles. Il est alors possible de créer des couches minces photocatalytiques, par exemple, sur du verre pour obtenir un verre photonettoyant, dont les résidus de dégradation sont éliminés seulement par l'eau : les gouttes vont couvrir la surface et ainsi évacuer efficacement ces résidus (Fig. II.2.a). Le même procédé est réalisable avec des peintures pour la dépollution de l'air (Fig II.2.b).⁶

Pour ce qui est de la dépollution de l'eau, l'industrialisation de procédés engageant des nanoparticules de TiO_2 sont encore au stade du développement. En effet, il existe des contraintes supplémentaires par rapport à la dépollution de l'air : cela demande une bonne dispersion des particules dans l'eau avec un contact efficace entre les polluants et le TiO_2 dans le réacteur tout en conservant la possibilité de séparer efficacement le photocatalyseur et l'eau dépolluée par la suite ou de supporter les particules.⁶

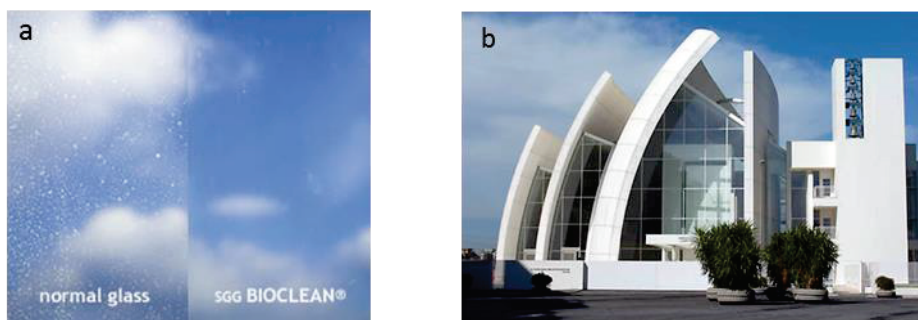


Figure II.2. a) Verre autonettoyant Bioclean® de Saint-Gobain b) Eglise Dives in Misericordia de Rome exposant un ciment blanc autonettoyant grâce aux nanoparticules de TiO_2 incorporées dans le ciment

1.2. Mécanismes mis en jeu lors d'un test photocatalytique

1.2. a. Création et mobilité des porteurs de charge

Un matériau semi-conducteur présente une bande interdite (ou gap), définie par l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). L'énergie du gap dans le cas de l'anatase est d'environ 3,2 eV.⁷ Il peut dépendre de la taille des particules, notamment à cause de phénomènes liés à des défauts de surface pour des particules de dimension inférieure à 10 nm (et de confinement quantique pour des particules inférieures à 2 nm).^{8,9} De même, l'état de la surface peut modifier ce gap, entre autres à cause de molécules organiques adsorbées.^{10,11} Il sera donc important pour notre étude de vérifier que les différences de gaps entre les particules sont suffisamment faibles pour pouvoir étudier exclusivement l'influence de la morphologie sur l'activité photocatalytique.

Le matériau peut absorber des photons dont l'énergie est au moins égale à celle du gap : des électrons sont alors excités de la BV à la BC, conduisant à promouvoir des trous de charge positive dans la BV (étape A de la figure II.3.). Dans le cas de l'anatase, la transition est dite indirecte¹², c'est-à-dire que des phonons sont nécessaires pour effectuer cette transition du fait de la différence des vecteurs d'onde dans la première zone de Brillouin des deux bandes.

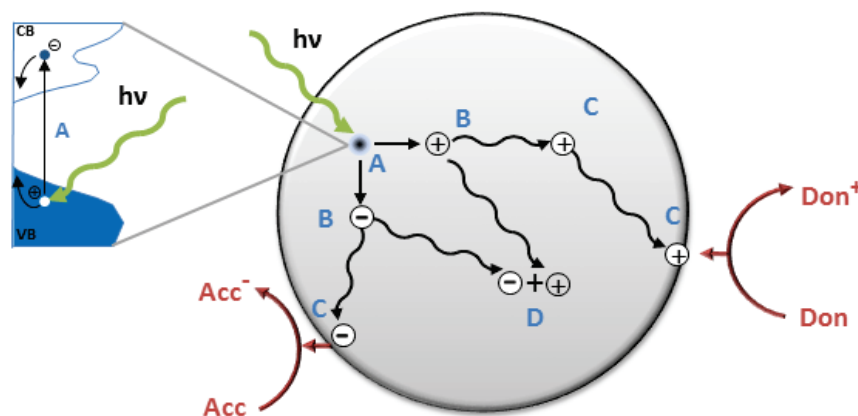


Figure II.3. Schéma reprenant les mécanismes décrits dans le texte, de la création des porteurs de charge à l'obtention d'espèces réactives en surface.

Les électrons et les trous photogénérés par absorption du rayonnement UV doivent être spatialement séparés pour une utilisation en photocatalyse (étape B de la figure II.3). La séparation des porteurs est efficace dans la structure anatase grâce à sa constante diélectrique importante.¹² Si l'irradiation est plus intense, on pourrait attendre des électrons plus hauts dans la BC et des trous plus bas dans la BV et donc des potentiels d'oxydoréduction respectivement plus grand et petit. Cependant, à température ambiante, le phénomène de thermalisation est rapide et l'énergie supplémentaire qui serait due à une irradiation plus énergétique que le gap du semi-conducteur est perdue.¹³⁻¹⁵ Par la suite, l'irradiation utilisée sera une irradiation UVA (310-400 nm, spectre de la lampe centrée à 365 nm soit environ 3,4 eV), condition couramment employée dans la littérature tout comme dans les applications industrielles.

Pour pouvoir utiliser les porteurs de charge photogénérés, il faut que ceux-ci atteignent la surface des nanoparticules. Dans le cas des structures anatase, rutile et brookite du TiO_2 , on peut négliger la mobilité des trous devant celle des électrons. Ceci est non seulement dû au fait que déplacer un trou revient à déplacer plusieurs électrons mais aussi que les structures et la nature du dioxyde de titane favorisent le déplacement des électrons par rapport à celui des trous.¹⁶

Les porteurs de charge peuvent-être capturés sur des sites localisés en surface comme en volume (en volume signifiant ici « dans le bulk », étape C dans la figure II.3.). Des expériences en RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) ont notamment montré que les électrons étaient principalement piégés par des Ti^{IV} (devenant Ti^{III}) alors que les trous étaient piégés par des oxygènes (devenant « radicalaires ») liés aux atomes de titane.^{17,18} Il a également été montré que les porteurs de charges étaient générés essentiellement en surface, ce dernier élément pouvant expliquer qu'en réalité piéger des trous demande également des Ti^{IV} proches de la surface.¹⁹ Avant de migrer vers la surface, les électrons et les trous peuvent également être piégés en volume puis se dé-piéger par la suite (étape C pour les trous avant atteindre la surface sur la figure II.3.)

La plupart des porteurs de charge vont se recombinaison, et ce de façon radiative ou plus souvent de façon non radiative (dissipation de l'énergie apportée en chaleur). Cela peut arriver pour les porteurs de charge immédiatement formés ou pour les porteurs de charge piégés en surface et volume (étape D de la figure II.3.).

Ce sont les porteurs de charge atteignant la surface qui vont conférer une activité photocatalytique aux nanoparticules d'anatase. *Hoffman et al.* ont déterminé, par des mesures de photolyse éclair laser, les temps caractéristiques de certaines de ces réactions dans le cas du TiO_2 (Fig II.4.). Ils ont notamment montré qu'il est possible que des espèces organiques réagissent avec des porteurs de charge sans que ces derniers soient encore piégés.²⁰ Finalement, les réactions d'oxydoréduction vont avoir lieu en surface des nanoparticules avec des porteurs de charge piégés ou non. La réduction d'une espèce est un processus de l'ordre de la centaine de nanoseconde quand l'oxydation, plus lente, est de l'ordre de la milliseconde.

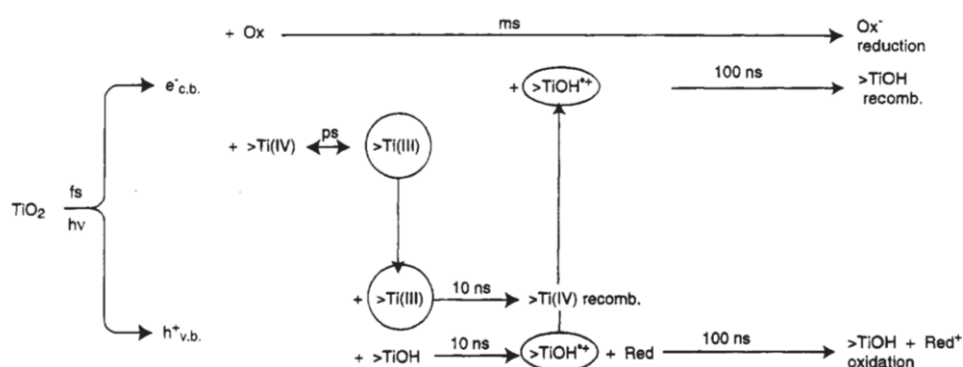


Figure II.4. Schéma des cinétiques de certaines étapes du procédé photocatalytique. > indique qu'il s'agit d'espèces en surface. La longueur des flèches est représentative de l'échelle de temps des réactions.²⁰

1.2. b. Réactions des porteurs de charge en surface

Les trous ayant migré en surface peuvent oxyder des espèces réductrices et les électrons réduire des espèces oxydantes. Il est donc possible de dégrader une molécule organique, un polluant, *via* ces réactions d'oxydoréduction. Dans la majorité des cas, les trous sont à l'origine de la décomposition des molécules organiques qui se retrouvent alors oxydées (en rouge Fig. II.5).⁶

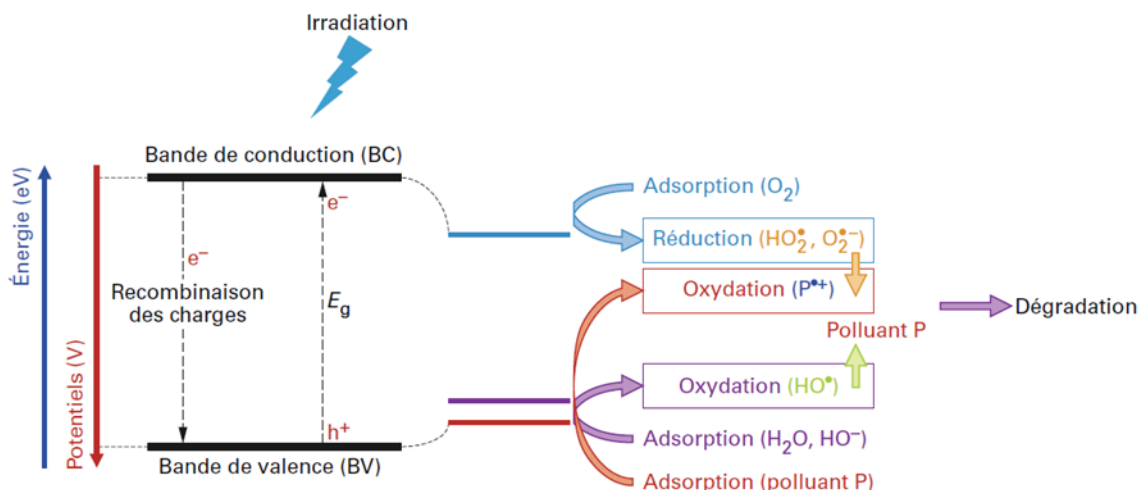
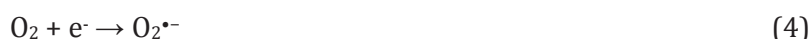


Figure II.5. Schéma de principe du procédé photocatalytique⁶

Cependant, si cette oxydation peut se faire par une réaction directe entre le polluant et les trous piégés en surface, elle peut se faire également de façon plus indirecte avec l'eau ou les atomes d'oxygène à la surface du dioxyde de titane (en violet sur la figure II.5) pour donner naissance à des radicaux hydroxyles selon : $\text{H}_2\text{O} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ (1) et pour les atomes d'oxygène de surface $\text{O}_\text{s}^{2-} + \text{h}^+ \rightarrow \text{O}_\text{s}^{\cdot-}$ (2) puis $\text{O}_\text{s}^{\cdot-} + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OH}_\text{s}$ (3). Les électrons peuvent aussi réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau (en bleu sur la figure II.5) pour former des espèces radicalaires selon²¹ :



L'ensemble des espèces ainsi créées sont appelées ROS (*Reactive Oxygen Species*). Ces ROS peuvent à nouveau oxyder ou réduire des molécules organiques en fonction de leur potentiel d'oxydoréduction. Le dioxygène peut intervenir non seulement dans la formation de radicaux mais également réagir avec les électrons de la bande de conduction (et donc éviter des recombinaisons).²² Les tests photocatalytiques doivent donc être réalisés avec un apport en dioxygène contrôlé (dans notre cas, on optera pour une ouverture de réacteur à l'air suffisante pour pouvoir considérer que la quantité de dioxygène disponible est constante au cours de la manipulation).

1.2. c. Adsorption des polluants

L'adsorption du polluant est très importante lors du procédé photocatalytique. En effet, les temps de vie des trous piégés sont courts, de l'ordre de grandeur de la dizaine à la centaine de nanosecondes. Si l'on envisage ainsi l'oxydation directe de la molécule organique par l'un de ces trous (et *a fortiori*

pour un trou non piégé), il est peu probable qu'elle ait lieu avant la disparition du trou si le polluant n'est pas déjà adsorbé en surface.

Si l'on considère la dégradation indirecte de la molécule par les ROS, la diffusion de ces espèces peut-être trop lente vis-à-vis de leur temps de vie pour que l'on ait une décomposition efficace si le polluant n'est pas adsorbé dès leur création (et à nouveau *a fortiori* pour les espèces radicalaires formées par les oxygènes de surface, nécessitant l'adsorption du polluant pour être en contact avec elles).²³ L'adsorption des molécules organiques permettra donc une dégradation plus efficace. Ainsi, les deux types de mécanisme sont favorisés par une adsorption du polluant. *Pichat&al* ont, par exemple, reporté la dégradation du phénol et de la pyridine par des échantillons commerciaux.²⁴ Ils montrent que la pyridine réagit principalement à la surface des particules *via* un mécanisme direct d'oxydation par les trous. En revanche, le phénol réagit à proximité de la surface de façon indirecte avec les HO• générés en solution. Ceci étant, en fonction des concentrations utilisées, un même polluant peut obéir à l'un, l'autre ou une combinaison des deux mécanismes. *Pena&al.* ont montré qu'à faibles concentrations en phénol, le mécanisme favorisé était l'oxydation directe.²⁵ A plus faible concentration, le phénol est davantage adsorbé sur les surfaces des particules de TiO₂ : la formation de ROS s'en trouve défavorisée par rapport à la dégradation par les trous. Les mécanismes de dégradation dépendront donc du protocole de synthèse, notamment des espèces en solution ou espèces adsorbées.²⁶

Finalement, quel que soit le mécanisme envisagé, il s'agit de connaître l'interaction entre le polluant et la nanoparticule d'anatase pour comprendre les mécanismes photocatalytiques.²⁷⁻³¹ C'est pourquoi, on s'attend, dans cette étude des propriétés photocatalytiques en fonction des morphologies de nanoparticules d'anatase, non seulement à des différences drastiques d'activité mais aussi de réactivité de surface des particules.

Si l'on récapitule, pour avoir des nanoparticules d'anatase présentant de bonnes propriétés photocatalytiques, il faut :

- des nanoparticules absorbant efficacement les photons incidents, ce qui dépend de la cristallinité et de la taille des particules
- une dynamique des porteurs de charge efficace, ce qui dépend de la cristallinité et de la morphologie
- une adsorption des polluants dont la nature et la capacité d'adsorption sont bien choisies, ce qui dépend de la cristallinité, taille et morphologie

Le test photocatalytique apparaît donc comme intéressant puisqu'il va nous permettre de mettre en évidence des différences d'activité sur les morphologies modèles d'anatase.

1.3. Cahier des charges pour notre étude

De nombreuses équipes ont étudié l'influence de la morphologie des nanoparticules d'anatase sur leur activité photocatalytique. Il est souvent écrit qu'une face réactive est une face qui expose un nombre important d'atomes sous-coordonnés : la face {001} de l'anatase par exemple serait plus réactive en photocatalyse hétérogène que la face stable {101}.³² La versatilité de différents procédés de synthèse de nanoparticules de TiO₂ permettant le contrôle morphologique a été mise à profit pour le vérifier dans le but d'obtenir des matériaux à forte activité photocatalytique. Cependant, si la

littérature apporte de nombreux éléments de compréhension, *Liu&al* montre dans une récente revue qu'elle reste très incomplète, comme nous allons le détailler davantage.³³

Notre étude se place dans le contexte des travaux récents de la littérature permettant d'affiner la compréhension du lien surface-activité photocatalytique. Elle se distingue en revanche sur plusieurs objectifs. Le premier est de rester dans des conditions de synthèse de la chimie douce et « verte ».

Beaucoup de publications rapportent une synthèse originale (souvent accompagnée de l'étude de variation des paramètres comme la température et l'acidité) avec un test photocatalytique.^{34–41} Il est difficile alors d'obtenir une vision globale de l'influence de la morphologie, notamment à cause de la variété des conditions des tests photocatalytiques. Nous avons vu que l'adsorption du polluant, donc sa photodégradation, était de première importance. Or, celle-ci est dépendante de la morphologie... On peut trouver dans la littérature des tests photocatalytiques utilisant comme polluant : la RhB,³⁴ le bleu de méthylène,⁴² le méthyl orange,³⁵ le rouge d'Alizarine S,³⁶ le rouge de Cibacron,³⁷ le rouge X3B,⁴⁰ le phénol,³⁸ l'acide acétique⁴¹... Ceci ne permet donc pas facilement de tirer les conséquences directes de la morphologie sur l'activité photocatalytique. Notre travail permet ainsi dans une même étude de rassembler 4 morphologies bien différentes de nanoparticules testées et caractérisées de façon approfondie avec les mêmes protocoles. De plus, cela permet de s'assurer que les traitements après synthèses (lavages, vide, séchage, broyage...) sont les mêmes pour tous les échantillons (pouvant notamment entraîner des reconstructions^{32,43}).

Il se pose aussi la question importante du choix de la référence à utiliser par obtenir une comparaison des échantillons à ceux de la littérature puisque les paramètres du test photocatalytique varient énormément entre chaque équipe. L'immense majorité des publications utilisent un échantillon commercial peu coûteux tel que TiO₂ P25 d'Evonik®. Cet échantillon a montré une efficacité importante pour de nombreux procédés photocatalytiques. La figure II.6 rapporte une image MET et le diffractogramme DRX du TiO₂ P25. Pour tous les tests, nous avons utilisé le même lot homogénéisé de P25, avec 80 % d'anatase pour 20 % de rutile (*Ohtani&al.* ayant montré des différences existantes entre lots⁴⁴). Il semble qu'il existe de façon distincte des particules de rutile et d'anatase.⁴⁵

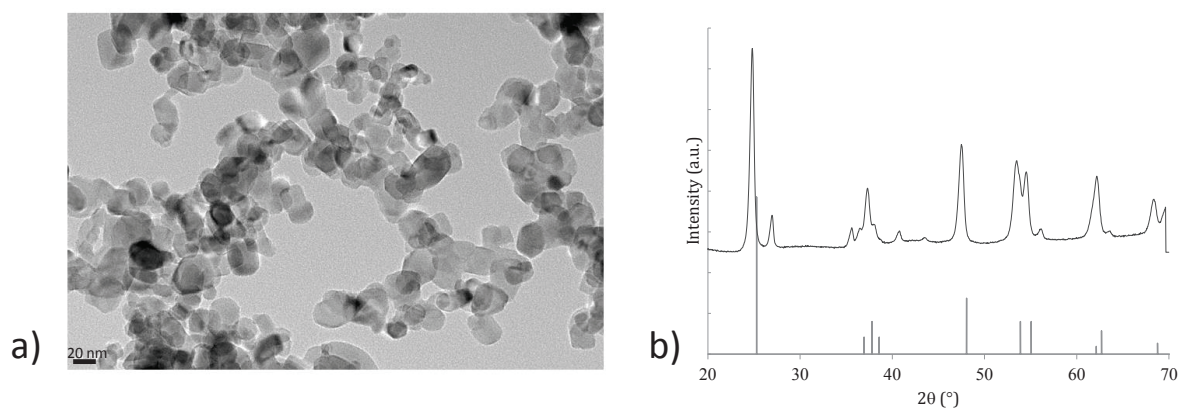


Figure II.6. a) Image MET des particules P25 b) Diffractogramme RX montrant les pics de référence de l'anatase. Les pics ne correspondant pas à l'anatase sont tous attribuables au rutile.

L'activité exceptionnelle du P25 a été très étudiée.^{19,44,46,47} Aujourd'hui encore, elle reste grandement inexpliquée. Deux principales hypothèses se trouvent dans la littérature, schématisées en figure II.7. La première (fig. II.7. A) serait que l'anatase absorbe le rayonnement UV alors que le rutile permettrait une meilleure séparation des charges, les électrons étant transférés sur les

nanoparticules de rutile quand les trous restent sur l'anatase. La seconde (fig. II.7. B) est que le rutile sert d'antenne pour que les électrons soient transférés à l'anatase.⁴⁷ Les phénomènes aux interfaces restent encore à être élucidés.¹⁹ TiO₂ P25 présente de plus des impuretés organiques et inorganiques en surface (visibles en FT-IR, cf Chap. 3). Les faces cristallographiques exposées semblent majoritairement des {101} et {001} mais la présence supplémentaire d'autres faces ne peut être exclue, le P25 présentant une diversité de morphologie (bipyramides, plaquettes et formes plus isotropes).^{48,49} Ceci étant, nous n'essaierons pas d'expliquer en détail la réactivité du P25 et nous ne nous en servons qu'en tant que référence pour la photocatalyse.

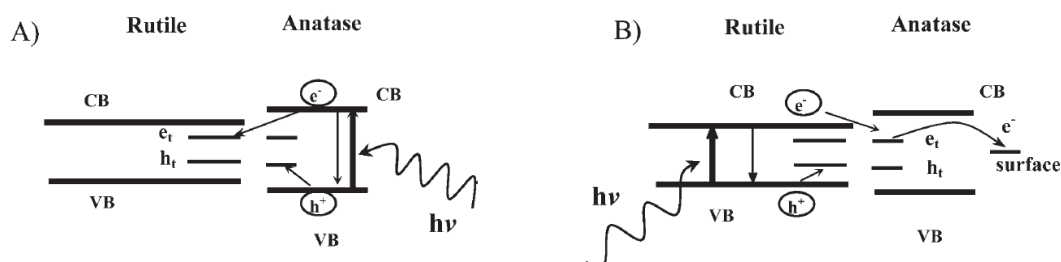


Figure II.7. Mécanismes possibles expliquant l'efficacité du P25

Yang & al. publient dans *Nature* en 2008 une synthèse de nanoparticules d'anatase exposant principalement les faces réactives {001}, grâce à sa stabilisation par adsorption de fluorures.⁵⁰ Depuis, de nombreuses équipes ont repris ces travaux pour obtenir des matériaux à forte activité photocatalytique.^{32,33,39-41} Nous n'avons pas cherché à prolonger l'étude sur ce type de particules, notamment à cause des conditions de synthèse s'éloignant d'un cadre de « chimie verte ». De plus, les travaux récents de Luan & al ont montré que la forte activité de ces faces pourrait être due aux fluors adsorbés.⁵¹ Ainsi, ce type de synthèse ne permettrait pas de montrer spécifiquement la réactivité de la face {001} et le besoin de confirmer la réactivité de cette face par d'autres types de synthèses est nécessaire.⁵² En effet, la combinaison de faces {101} avec des faces plus réactives comme la {001} et {100} semble, dans les travaux publiés en 2013 par Roy & al., permettre une meilleure activité photocatalytique que des échantillons présentant uniquement des faces plus réactives.⁵³

Ce travail va ainsi permettre d'apporter des éléments de compréhension sur la réactivité des faces, à partir d'un protocole de photocatalyse bien défini et commun à tous les échantillons modèles synthétisés par procédé sol-gel dans des conditions de chimie-douce. Ces activités photocatalytiques seront systématiquement comparées à celle du P25. Il convient désormais de définir le protocole de photocatalyse retenu, consistant en la dégradation d'un polluant en solution aqueuse.

2. Tests photocatalytiques avec les morphologies modèles d'anatase

2.1. Conditions du test de dégradation de la Rhodamine B

Nous avons essayé différentes méthodes pour caractériser l'efficacité photocatalytique des matériaux (l'une d'entre elles étant le protocole de la publication 1). Le protocole décrit ci-après est celui qui a permis d'obtenir l'intégralité des résultats discutés dans cette partie II.2, sauf mention contraire, et la justification des paramètres définis pour ce test est présentée par la suite.

2.1. a. Protocole pour la photocatalyse

Protocole de photocatalyse.

- 3 L de solution de rhodamine B (RhB) présentant une absorbance $A = 2,38$ sont préparées par dissolution du colorant solide. La solution a été équilibrée à l'abri de la lumière pendant une nuit. Les résultats reportés dans II.2 ont tous été, sauf mention contraire, obtenus à partir de la même solution pour éviter un biais possible.
- 100 mg de poudre de nanoparticules de TiO_2 sont dispersés dans 100 mL de la solution de RhB dans un bécher ouvert.
- La suspension est équilibrée sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière pendant 30 minutes. Un premier prélèvement de 2 mL est alors effectué après cet équilibre qui correspondra au point t_0 .
- La suspension est alors irradiée sous une lampe UVA (spectre en SI de la publication 4) avec une intensité de $1,7 \text{ mW/cm}^2$ contrôlée et ajustée à l'aide d'un radiomètre. Un prélèvement de 2 mL est effectué au temps 5, 10, 15, 25 et 60 minutes.
- L'ensemble des prélèvements est ensuite centrifugé à 57000 g pendant 40 minutes puis le surnageant est récupéré.
- Les spectres d'absorption des surnageants sont alors enregistrés et reportés sur la gamme de longueurs d'onde 450-650 nm.

Pour expliquer le choix des conditions retenues, il est nécessaire de définir les caractéristiques importantes du test de photodégradation et d'utiliser des valeurs pertinentes pour une comparaison avec la littérature. Parmi les publications reprises plus haut, la disparité des protocoles de photocatalyse montrent notamment un besoin de normes pour la communauté des photocatalystes. Il s'agit de l'un des objectifs de l'ANR *Photonorm* pour laquelle Stéphanie Pigeot- Rémy, post-doctorante au LCMCP, travaille et qui nous a guidés pour le choix des paramètres des tests photocatalytiques.

2.1. b. Test isomasse

Une question importante est de savoir si les tests doivent être conduits à masse ou surface constante de TiO_2 . L'activité photocatalytique peut être reportée à une même quantité de surface exposée entre échantillons et donc orienter la discussion autour de tests isosurfaces. Pourtant, il est davantage fréquent en photocatalyse de rapporter des **tests isomasses**.

Cela se justifie pour plusieurs raisons. Tout d'abord la première étape du test photocatalytique est l'absorption de photons, ce qui est dépendant de la masse et non de la surface exposée introduite lors du test. Ensuite, un industriel achetant les nanoparticules considérera davantage la masse de

photocatalyseur à utiliser que la surface exposée. Si l'on se réfère à la faible surface spécifique du P25, ce critère n'est de plus pas systématique pour assigner une bonne activité au photocatalyseur.⁵⁴ Nous avons donc choisi de ne reporter pour cette étude que les tests isomasses tout en discutant la possible influence de la surface spécifique dans chaque cas.

2.1.c. Choix du polluant

Le second choix à faire est celui de la molécule organique, souvent un colorant, jouant le rôle de polluant. Les laboratoires académiques utilisent pour évaluer l'activité photocatalytique des colorants comme le bleu de méthylène, le bleu de Crésyl, le méthyl orange, la rhodamine B et 6G...

Les colorants présentent une cinétique de dégradation rapide (de quelques minutes à quelques heures pour des concentrations et irradiations usuellement utilisées) que l'on peut suivre facilement par spectrophotométrie visible. Si des tests préliminaires ont été menés avec le bleu de méthylène (Fig. II.8.a), nous avons choisi de ne retenir que la **rhodamine B** dans ce manuscrit (Fig II.8.b), dont les sous-produits de dégradation sont mieux connus. Elle présente un maximum d'absorption à 555 nm avec un fort coefficient d'absorption molaire ($11,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).⁵⁵

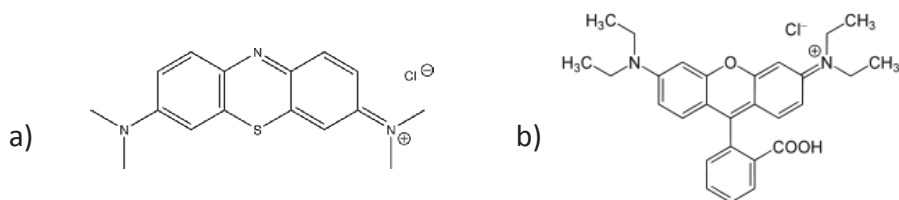


Figure II.8. a) Bleu de Méthylène

b) Rhodamine B

Que ce soit pour la dépollution de l'air ou de l'eau, l'un des problèmes récurrents est l'identification des produits de réactions du procédé photocatalytique : en quelles autres molécules les polluants sont-ils dégradés ? En effet, il faut veiller à ce que le photocatalyseur soit susceptible de dégrader le polluant jusqu'aux molécules élémentaires comme le dioxyde de carbone, le diazote, le dioxygène et le dihydrogène sans s'arrêter à des intermédiaires autant voire même plus toxique que le polluant de départ. Ceci est appelé la minéralisation du polluant et nous reviendrons dans la prochaine publication sur cet aspect.

L'acide formique est un polluant dont la dégradation est très étudiée et il s'agit d'un des polluants que nous avons retenu dans la publication suivante pour deux raisons.⁵⁶⁻⁵⁸ L'acide formique est un sous-produit de dégradation partielle de nombreux polluants. De plus, sa dégradation ne donne pas lieu à d'autres sous-produits. Il s'agit donc d'un polluant permettant d'étudier efficacement la minéralisation d'un échantillon.

Enfin, le phénol est le troisième polluant dont nous discuterons la dégradation dans ce chapitre. Nous l'avons vu que c'était tout d'abord un polluant dont l'adsorption sur TiO_2 est différente de la RhB et de l'acide formique, ne s'opérant pas par une fonction acide carboxylique. Son adsorption est faible et ne présente *a priori* pas la même spécificité que les deux premiers polluants.⁵⁹ De plus, sa dégradation étant bien connue, les sous-produits sont identifiés et cela permet d'étudier à nouveau la minéralisation.^{60,54}

2.1. d. Paramètres modifiant la cinétique de dégradation du polluant

La masse de photocatalyseur utilisée est évidemment un paramètre prépondérant : le flux de photons absorbé dépend entre autres de la quantité de matière. De plus, la surface exposée par l'échantillon est bien sûr liée à la masse de nanoparticules utilisée. Nous avons réalisé des tests avec une suspension de nanoparticules de TiO_2 de 0,5 à 2 g.L⁻¹. Cependant, nous ne discuterons dans ce manuscrit, sauf mention contraire, que les tests réalisés à une **concentration de TiO_2 de 1 g.L⁻¹**. En effet, c'est à cette concentration que le P25 présenterait une activité optimale (concentration pour laquelle on atteindrait le palier de la courbe présentée sur la figure II.9.A). En se plaçant donc à cette concentration, nous pouvons comparer nos photocatalyseurs avec la référence utilisée dans des conditions où elle présente la meilleure activité. En revanche, il est possible que nos photocatalyseurs n'aient, à cette concentration, pas encore atteint leur palier d'activité. Modifier la concentration de la suspension pourrait améliorer alors davantage leur efficacité.

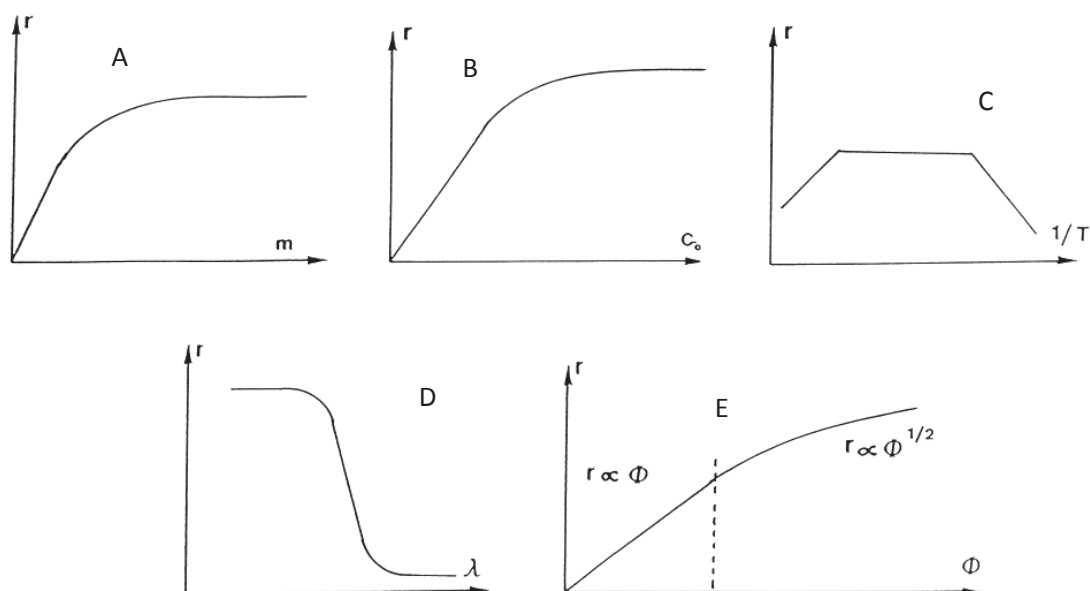


Figure II.9. Vitesse de photodégradation r en fonction de A) la masse de photocatalyseur B) la concentration de polluant C) la température D) la longueur d'onde de l'irradiation E) l'intensité de l'irradiation⁶¹

La **concentration du colorant** (B) (fixée par l'absorbance mesurée en spectrophotométrie) est choisie afin qu'en **une heure le P25** (1 g.L⁻¹), servant de référence, **ait dégradé la totalité du colorant**.

La température (C) varie **au maximum de 3 °C** pendant la manipulation. Les énergies d'activation mises en jeu pendant les tests photocatalytiques sont faibles par rapport à l'agitation thermique (2,5 kJ.mol⁻¹ à 20 °C).⁶¹ Ce paramètre peut donc être négligé.

La longueur d'irradiation est centrée sur **365 nm** et, comme nous l'avons évoqué plus tôt, il n'y a *a priori* que peu d'intérêt à utiliser une irradiation plus énergétique (Fig. II.8.D, spectre de la lampe en SI de la publication suivante). Il existe trois régimes de dégradation en fonction de l'intensité de l'irradiation (E), étudiés par *Serpone&al.*⁶² Le premier est qu'aux faibles intensités la vitesse de dégradation des molécules varie linéairement avec l'intensité de l'irradiation alors que dans le second régime, la vitesse évolue avec la racine carrée de l'intensité. Pour des intensités élevées, on

trouve un troisième régime où la vitesse n'est plus dépendante de l'intensité de l'irradiation. Dans notre cas, nous serons dans le second régime (à nouveau la configuration la plus fréquente dans les tests reportés dans la littérature) avec **1,7 mW.cm⁻²**, correspondant à un jour de beau temps à Paris.⁶³ L'irradiation sous UVA est le choix le plus courant dans la littérature et le plus cohérent avec les applications industrielles.

2.1. e. Autres paramètres

Pour le test, les nanoparticules de TiO₂ sont redispersées dans une solution de RhB **pendant 30 minutes à l'abri de la lumière**. Cette étape permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre la RhB et le TiO₂. La concentration de la RhB va avoir d'ores et déjà diminué à cause de cette adsorption. Nous effectuerons donc un premier prélèvement permettant de quantifier cette étape d'adsorption.

Le choix des volumes de prélèvement a été fait pour disposer d'un volume suffisant pour l'étape de centrifugation puis l'obtention du spectre tout en **prélevant moins de 15% du volume initial** de la suspension à la fin du test (le volume de suspension pouvant jouer sur les cinétiques de dégradation *via* la modification des concentrations). Afin d'avoir une bonne définition de la courbe de dégradation aux temps courts, des prélèvements sont effectués après **5, 10, 15, 25, 40 puis 60 minutes d'éclairement**. L'activité photocatalytique est évaluée en calculant une vitesse initiale de dégradation (pour laquelle l'apparition des sous-produits ne change pas encore de façon notable les cinétiques de dégradation du colorant). Ainsi, plusieurs points aux temps courts permettent d'obtenir cette vitesse initiale avec moins d'incertitude de mesure.

Nous avons **centrifugé**, sauf mention contraire, les suspensions. Cependant, selon les échantillons, un signal dû à la diffusion de nanoparticules résiduelles peut être visible lors de l'acquisition du spectre. Le signal reporté est donc traité pour éliminer **la contribution de la diffusion** (ce qui entraîne une incertitude d'environ 3% sur les valeurs d'absorbance).

Les pH des suspensions pour toutes les morphologies modèles sont proches : pH = 3,3 +/- 0,1 (nous reviendrons sur l'acidité des suspensions dans la publication suivante et dans le chapitre 3). Il est important de vérifier que le pH des suspensions n'est pas modifié puisque l'acidité a un effet sur la stabilité de la suspension, les équilibres de surface (notamment entre polluant et anatase) et enfin sur la position des BC et BV, ce qui complexifierait grandement l'interprétation des résultats. Enfin, les équilibres d'adsorption et les mécanismes de dégradation des polluants dépendent de l'acidité de la solution. Il s'agit donc d'un paramètre de première importance que nous avons minimisé en **ne modifiant pas le pH après redispersion** des nanoparticules d'anatase.

2.2. Dégradation de la Rhodamine B par des nanoparticules d'anatase de différentes morphologies

2.2. a. Résultats obtenus par cette approche

Les spectres corrigés de la diffusion correspondant à la dégradation de la RhB décrite dans le protocole précédent sont reportés dans la figure II.10. La figure II.11 permet de suivre la dégradation de la RhB au cours du temps pour les différentes morphologies d'anatase et le P25. Le tableau II.12 montre les différences d'adsorption de la RhB sur les échantillons en rappelant leur surface spécifique.

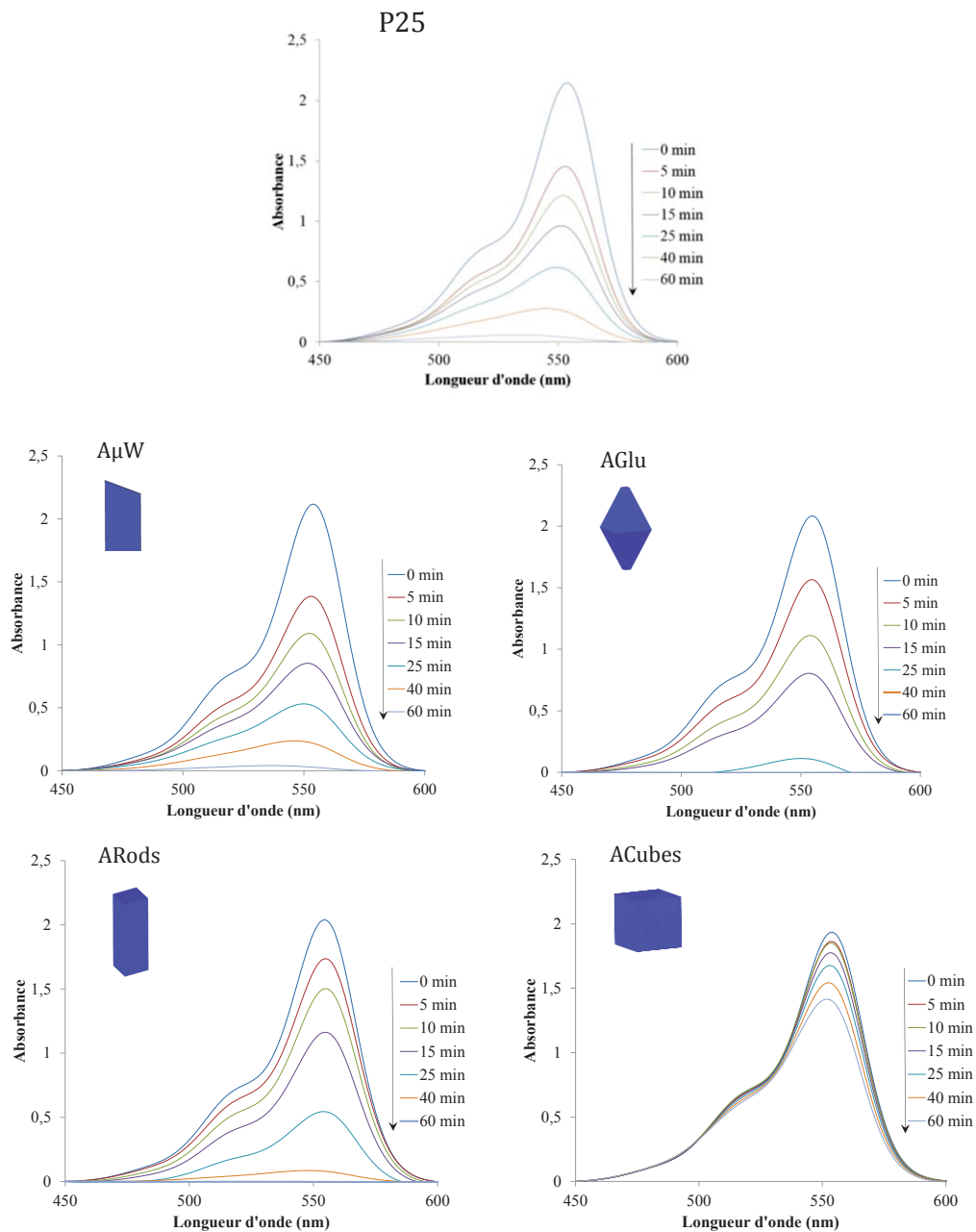


Figure II.10. Spectres d'absorption pour le test photocatalytique de dégradation de la rhodamine B pour les morphologies modèles d'anatase et la référence P25 (1 g.L⁻¹).

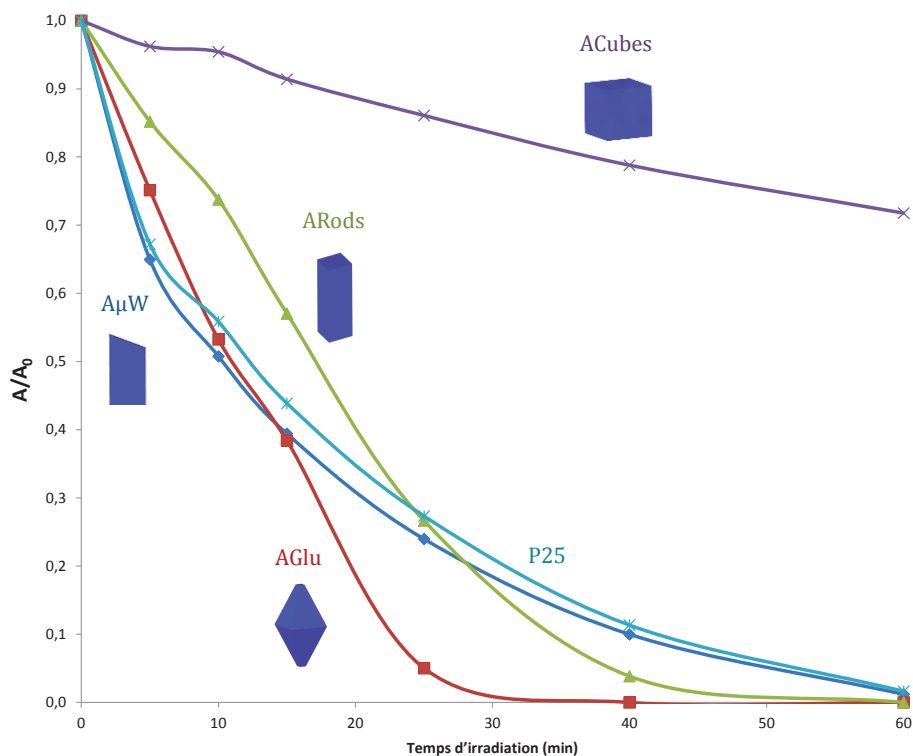


Figure II.11. Courbes représentant l'absorbance au cours du temps à 555 nm sur l'absorbance au t_0 pour les morphologies d'anatase et la référence P25 (1 g.L⁻¹).

TiO ₂ samples	AμW	AGlu	ARods	ACubes	P25
RhB adsorption	10%	13%	15%	20%	10%
Initial degradation rate (mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	69	37	29	-	65
Specific area (m ² .g ⁻¹)	120	190	120	70	50

Figure II.12. Tableau récapitulatif indiquant l'adsorption initiale dans le noir de la RhB, les vitesses de dégradation initiale et les surfaces spécifiques des 4 échantillons modèles d'anatase comparé au P25 (1 g.L⁻¹).

Aucune activité catalytique des nanoparticules vis-à-vis de la dégradation de la RhB n'est observée sans irradiation UV. De même, une irradiation sous UVA de 2 h de la solution de RhB n'entraîne pas de diminution de l'absorbance.

Il existe deux méthodes pour évaluer l'activité photocatalytique d'un matériau. La méthode la plus intuitive est de regarder pour quel photocatalyseur la dégradation complète du colorant a été la plus rapide. Une seconde méthode est de quantifier la vitesse de dégradation initiale du polluant (Fig. II.12). En effet, seules les premières mesures de dégradation correspondent réellement à la dégradation de la RhB et non à celle des sous-produits. Devant l'importance de la minéralisation, la première méthode semble davantage pertinente.

Les trois figures montrent de grandes différences de comportement en fonction des échantillons. ACubes présente une activité photocatalytique faible mais l'adsorption de la RhB après 30 minutes au noir est la plus importante (malgré la faible surface spécifique). Les échantillons ARods et ApH6 montrent une activité photocatalytique au moins aussi forte que le P25, avec des différences de vitesse de dégradation initiale. Finalement, AGlu est l'échantillon présentant l'activité photocatalytique la plus importante, permettant la dégradation totale du colorant en environ deux fois moins de temps que pour le P25.

2.2. b. ACubes

ACubes est un photocatalyseur peu efficace. En effet, moins de 20% de la RhB a été dégradé au bout d'une heure, temps pour lequel le P25 a dégradé la totalité du colorant. Nous pouvons avancer plusieurs arguments pour expliquer ce résultat : sa surface spécifique faible, sa mauvaise redispersion dans l'eau, la réactivité des faces exposées ou/et enfin la présence de molécules organiques restant à sa surface.

Cependant, l'adsorption sur les cubes est la plus importante parmi les morphologies modèles. En effet, si 20% de RhB est adsorbé sur le TiO_2 dans le cas des cubes, 15% seulement de la RhB est adsorbé sur les bâtonnets et 10% pour les échantillons restants. Ce résultat n'est pas dû à la différence de surface spécifique puisqu'ACubes présente la plus faible des morphologies modèles. Cette tendance a été observée avec ACubes, quelles que soient les concentrations en TiO_2 et RhB.

Ceci montre qu'ACubes permet une adsorption plus facile de la RhB, ce qui pourrait s'expliquer par une acidité de surface différente comme une conséquence du contrôle morphologique, et que si l'adsorption de polluant est importante pour un matériau donné, ce n'est pas nécessairement celui qui sera le meilleur photocatalyseur.

Un test photocatalytique réalisé avec une masse de TiO_2 de 2 g.L^{-1} pendant 2 heures, et une absorbance de solution de RhB plus importantes, est reporté à la figure II.13. On observe, comparativement au premier test, les mêmes tendances avec notamment les bipyramides plus efficaces que les bâtonnets. En revanche, un autre phénomène apparaît dans le cas des cubes.

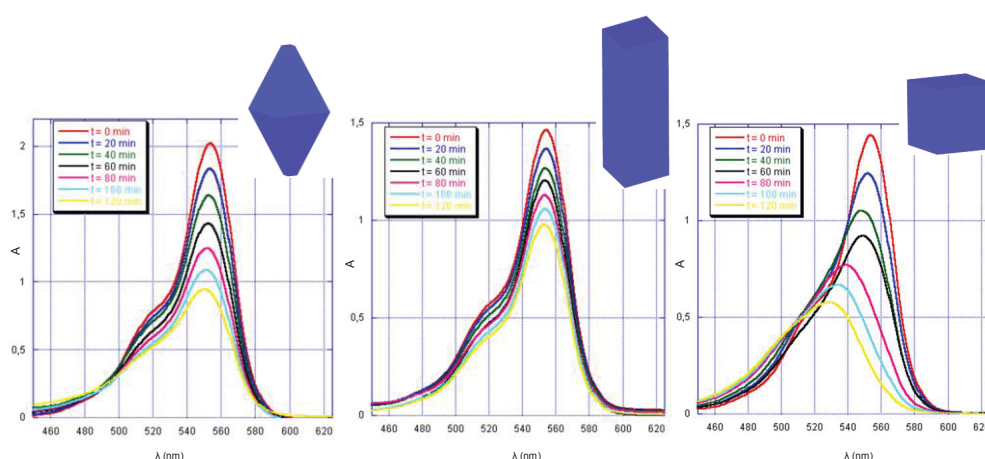


Figure II.13. Spectres d'absorption pour le test photocatalytique de dégradation de la rhodamine B pour les morphologies modèles d'anatase et la référence P25 avec une concentration en suspension de 2 g.L^{-1} en TiO_2 .

Nous observons un décalage en longueur d'ondes du maximum d'absorbance de la RhB (théoriquement à 555 nm) qui est caractéristique du phénomène de N-dééthylation.^{64,65} Il s'agit de la dégradation partielle du colorant qui a lieu lorsque la RhB est adsorbée fortement sur le TiO_2 par un atome d'azote (Fig. II.14.b). Ce phénomène correspond à la dégradation partielle du colorant par les cubes pour donner des sous-produits dont le maximum d'absorbance est décalé par rapport à celui de la RhB. Moins visible dans les conditions précédentes, ce phénomène est cependant observé car la courbe de dégradation au cours du temps pour ACubes (figure II.11) n'est pas strictement décroissante.

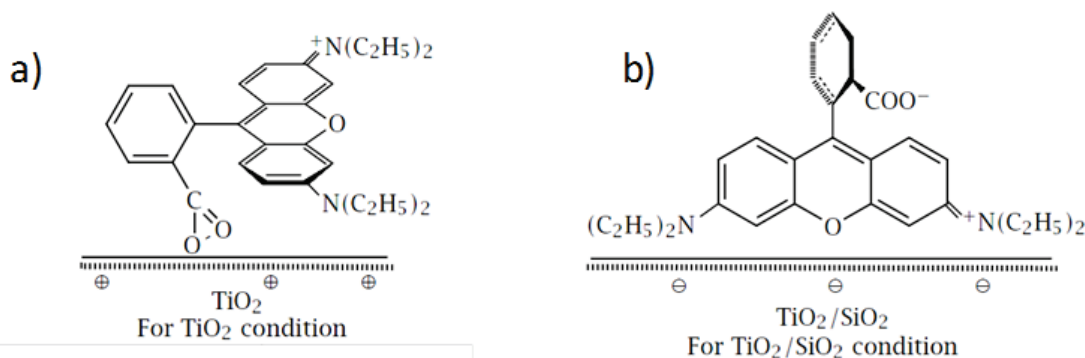


Figure II.14. a) Mode d'adsorption de la RhB via la fonction carboxylate et l'azote non chargé sur une surface chargée positivement de TiO_2 b) via l'azote chargé positivement dans le cas d'une surface modifiée ici par de la silice pour qu'elle soit chargée négativement³¹

La rhodamine B présente en effet des propriétés d'adsorption intéressantes. *Feng & al.* ont montré qu'elle pouvait présenter deux modes d'adsorption très différentes (fig II.14) en fonction de la charge de la surface du dioxyde de titane.³¹ Selon l'acidité de surface ou la morphologie, les deux modes d'adsorption sont donc possibles et l'on peut distinguer le mode d'adsorption correspondant à une ou deux liaisons par l'azote de la RhB avec la surface d'anatase. *Feng & al.* associent le phénomène de N-dééthylation au second mode d'adsorption sur une surface chargée négativement.

Lorsque la RhB est liée par l'azote avec une liaison suffisamment courte, la molécule va absorber un photon UV et le transférer au semi-conducteur, conduisant à une dégradation partielle (perte des groupements éthyles), responsable du décalage du maximum d'absorption. Il s'agit donc d'un processus de photosensibilisation, similaire à celui que l'on va exploiter dans la partie dédiée aux cellules solaires à colorant.

Il apparaît ici que la RhB est un polluant intéressant pour la compréhension des mécanismes puisqu'il permet, grâce au test photocatalytique, de rendre compte de différentes réactivités de surface. Ceci étant, cela montre également que l'étude de la dégradation d'un colorant donné ne préjuge pas nécessairement de l'activité photocatalytique du matériau vis-à-vis d'autres polluants dont l'adsorption serait moins forte et/ou moins spécifique. C'est pourquoi, pour une étude complète de l'efficacité d'un photocatalyseur, il convient d'utiliser une gamme plus large de polluants.

Ces résultats montrent que le contrôle morphologique permet de moduler la réactivité de surface des nanoparticules d'anatase et qu'il est nécessaire de faire une description plus détaillée des propriétés de surface pour expliquer les tendances.

2.2.c. A μ W et ARods

L'échantillon A μ W et P25 présentent un comportement très similaire tant au point de vue du temps nécessaire à la dégradation de la totalité de la RhB que de celui de la cinétique de dégradation. Devant la complexité de P25 (mélange de phase, impuretés, mauvaise dispersion), il est difficile de comparer ces deux échantillons, certains paramètres pouvant compenser l'effet des autres.

Avec A μ W, que nous avons obtenu grâce à un chauffage micro-ondes, le contrôle de l'acidité est aussi efficace qu'avec le P25. Dans la première publication reportée dans ce manuscrit, un échantillon similaire (que ce soit d'ailleurs par chauffage conventionnel ou micro-ondes) était cependant nettement moins efficace. Ceci montre l'importance de la masse et de l'absorbance de la RhB initiale utilisées et la nécessité de mise en place de normes (ainsi que le contrôle de l'intensité de l'irradiation, que nous n'avions pas évaluée alors aussi précisément). Nous pouvons donc imaginer que, dans ces conditions, le palier d'activité d'A μ W n'était pas atteint. Le but de la première publication était avant tout de montrer que les micro-ondes ne permettaient pas une amélioration des propriétés photocatalytiques. Ce n'est qu'en poursuivant une étude photocatalytique pour tous les échantillons que nous avons défini un set de paramètres d'expérience plus pertinent.

Il est important de vérifier que les lavages que l'on applique aux particules ne sont pas responsables d'un gain de leur activité par rapport à la référence. Laver le P25 conduit à une légère baisse de son efficacité photocatalytique et il a donc été utilisé tel que reçu dans cette étude. Ce n'est donc pas le traitement après synthèse des particules seul qui permet le gain d'activité mais bien la morphologie de l'échantillon. L'influence des lavages est discutée plus en avant dans la publication suivante.

L'efficacité d'ARods et AGlu est différemment appréciée par rapport à celle du P25 selon la façon avec laquelle a été définie l'efficacité du matériau. En effet, la cinétique de dégradation de ces deux échantillons est dans un premier temps plus lent que pour le P25.

Cependant, quand la dégradation de la RhB avec le P25 peut être modélisée par une exponentielle décroissante, les bâtonnets et les bipyramides présentent une dégradation linéaire au cours du temps. Ceci conduit à dégrader la totalité du colorant autour de 50 minutes dans le cas des bâtonnets et 35 minutes pour les bipyramides.

L'échantillon ARods a été utilisé par Natacha Kinadjian (doctorante au Centre de Recherche Paul Pascal de l'Université de Bordeaux sous la direction de Pr. Rénal Backov) pour fabriquer des fibres photocatalytiques à forte surface spécifique dans le cadre d'une collaboration avec le LCMCP. La publication associée, n'étant pas en lien direct avec le sujet du manuscrit, est reportée en annexe.

2.2. d. *Publication 2. Bipyramidal anatase nanoparticles: an efficient photocatalyst? Towards a better understanding of the reactivity*

Au vu des résultats de photodégradation de la RhB, l'échantillon AGlu semble présenter une activité photocatalytique particulièrement intéressante puisque l'on dégrade quasiment deux fois plus rapidement la totalité du colorant qu'avec le P25. Cependant, l'étude d'un seul colorant ne peut suffire pour affirmer avoir un photocatalyseur efficace puisque la dégradation peut être spécifique à une famille de molécules. C'est pourquoi nous avons mené, avec Stéphanie Pigeot-Rémy, une étude en photocatalyse sur l'échantillon AGlu avec d'autres conditions expérimentales. Le potentiel de cet échantillon pour la dégradation de la RhB mais aussi d'autres polluants comme le phénol et l'acide formique a été étudié. Les éléments concernant la TRMC, la RPE et la FT-IR de cette publication seront discutés dans le chapitre 3. Cette publication sera complétée par des expériences permettant l'analyse des sous-produits de dégradation avant d'être soumise.

Bipyramidal anatase nanoparticles: an efficient photocatalyst? Towards a better understanding of the reactivity

S. Pigeot-Rémy¹, F. Dufour¹, A. Herissan², S. Khatoun¹, V. Ruaux³, F. Maugé³, Durupthy. O.¹,
C. Colbeau-Justin², C. Guillard⁴, C. Forronato⁴, S. Cassaignon^{1*}, C. Chaneac¹

¹ UPMC Univ Paris 06, UMR 7574 Chimie de la Matière Condensée de Paris ; CNRS, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris ; Collège de France, UMR 7574 Chimie de la Matière Condensée de Paris - Collège de France

² Université Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, UMR8000, 91405 Orsay, France

³ Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen

⁴ Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS UMR 5256, IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, 69626 Villeurbanne, France

Journal of Catalysis

Submitted: after complementary results on subproducts

Abstract

Shape controlled bipyramidal anatase nanoparticles (AGlu TiO₂) were synthesized through the sol-gel method and used for the degradation of three model pollutants - Rhodamine B, phenol and formic acid - under UV-A radiation exposure. These titania samples exhibited better photocatalytic efficiency than the P25 reference for the dye degradation while the commercial photocatalyst demonstrated a higher activity for both phenol and formic acid. Moreover, supplementary washings of the bipyramids significantly enhanced their photocatalytic efficiency. To better understand these differences in term of photoactivity and the role of the TiO₂ surface according to the nature of the targeted organic pollutant, various characterization techniques were used. TEM analysis was first performed to determine accurately the morphology of the synthesized particles. Their surface properties were studied by following the pyridine desorption by FT-IR spectroscopy and the presence of more acidic sites on AGlu powders could explain the faster degradation of the dye molecule through surface-mediated reactions. On the other side, TRMC measurements and EPR spectroscopy suggested that better dynamics of charge separation at surface and molecular level could account for the higher photocatalytic efficiency of TiO₂ P25 for phenol degradation and supported the mechanistic hypotheses based on the role of surface reactivity during the photocatalytic process.

1. Introduction

In recent years, semiconductor-based heterogeneous photocatalysis has attracted a great deal of interest because of its promising applications in the degradation of organic compounds and biological pollutants in both aqueous and gaseous phases¹⁻⁴ as well as in hydrogen gas production through water splitting⁵. Photocatalysis is an environmentally friendly Advanced Oxidation Process (AOP),⁶ which presents significant benefits as it can employ a chemically stable and non-toxic photocatalyst, namely TiO₂, with solar light as a cost-effective and renewable source of energy.

The activity of the TiO_2 photocatalyst is a crucial point concerning the clean-up process and its enhancement can be obtained by either inducing photocatalytic degradation under visible-light^{7,8} or increasing the photocatalytic degradation kinetics under UV radiation exposure.^{1,7} Several parameters such as crystal structure,⁹ crystallite size,¹⁰ shape,¹¹ crystallinity,¹² surface area¹³ or metal doping¹⁴ are critical points with reference to the photocatalytic performance of the nanosized TiO_2 . Among the three common polymorphs of titania, anatase and rutile TiO_2 are preferentially used as photocatalysts, and the metastable structure has been widely reported as the most active for such property.^{7,9,15} Extensive research in the field of materials has been performed to develop photoactive semiconductor demonstrating a better photocatalytic activity than the mixed-phase and most widely used P25 TiO_2 , considered as a reference for the degradation of both chemical compounds^{16,17} and microorganisms.^{18,19} Most of these works were focused on syntheses of different anatase TiO_2 shapes or titania based nanocomposites by sol-gel method due to the possibility it offers to control structural, dimensional and morphological properties of the nanoparticles.^{20,21} Moreover, sol-gel chemistry in water is one of the simplest, cost effective, and green commonly used methods to obtain nanosized titania.²²⁻²⁴ Variation of some parameters such as pH, presence of organics, temperature and the nature of the precursor allows the control of the size, morphology and exposed faces of the oxide materials.^{23,25-27} In spite of this wide range of research aimed to develop new TiO_2 anatase nanoparticles with high photoactivity, neither details of the mechanisms of photocatalytic oxidation processes at the TiO_2 surface nor the role of the surface reactivity in the degradation of pollutants have yet been completely established. Moreover, most of the studies just deal with the degradation of a single organic dye without any monitoring of the total organic content.

The main contribution of this work is to provide a better understanding of the surface reactivity of bipyramidal TiO_2 nanoparticles synthesized from sol-gel method and its role in the photocatalytic process through the degradation of three model organic pollutants in water. In addition, the photocatalytic activities of these particles submitted to different washing procedures were compared in order to investigate the effect of supplementary washings on their surface reactivity and potentially on their photocatalytic activity.

First of all, a detailed characterization in term of structure, morphology and size of synthesized TiO_2 nanoparticles was carried out. The different photocatalytic activities of the TiO_2 samples according to the type of pollutants were then studied and compared to the high-activity of P25 reference. The relationship between the photoactivity, the surface acidity, the stability of the charge-carriers at the TiO_2 surface and the production of radical species was finally investigated.

2. Experimental details

2.1. Materials

Rhodamine B (RhB), formic acid and phenol were purchased from Sigma Aldrich. Spin trapping agents 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO, Aldrich) and 5-(diethoxyphosphoryl)-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide (DEPMPO, Aldrich) were stored at $-18\text{ }^\circ\text{C}$ before use. The Aerosil TiO_2 P-25, supplied from Evonik, was used as a reference. It contains mainly anatase in crystalline form (anatase/rutile = 85/15) with an average particle size of 25 nm and a specific surface area of $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. It was used as received. All chemicals were analytic grade reagents used without further purification. Suspensions were prepared using water from a Millipore Waters Milli Q purification unit.

2.2. Syntheses

The synthesis of AGlu TiO₂ nanoparticles was carried out using the sol-gel approach in aqueous solution. This synthesis was adapted from the procedure reported by Durupthy *et al.*²¹ In addition to the 30 mL of Ti^{IV} stock solution, a 1.98 g amount of glutamic acid (GA) was introduced under stirring into 100 mL of water in order to obtain a [GA]/[Ti] molar ratio of 0.5. The pH of the solution was then set to 4 by addition of sodium hydroxide solution and the sample volume was completed to 300 mL with water. A white precipitate immediately appeared and aliquots of this suspension were placed in a closed glass vessel at 120 °C in an oven for 48 h.

2.3. Washing procedure

The resultant precipitates were collected by centrifugation, washed first with water, then with nitric acid (3 mol L⁻¹) and one last time with water for AGlu-3w powder. For AGlu-8w powder, additional washings were performed in the following order: first with water, HNO₃, water, ethanol (96%_{vol}), water, NaOH (1 mol L⁻¹), water, HNO₃ and finally water. Washings with nitric acid were aimed to eliminate potential amorphous and to improve the dispersion of nanoparticles by charging their surfaces. The other washing steps allowed the elimination of residual organic molecules.

2.4. Characterization

2.4.1 X-ray diffraction (XRD) measurements. The phase and the particle size distribution analyses of TiO₂ powders were performed with a Bruker D8 X-ray diffractometer operating in the Bragg-Brentano reflection mode equipped with a nickel filter to select the Cu-K_α radiation. The data were collected in the $2\theta = 10-70^\circ$ range with 0.05° steps. Pattern analyses were performed using EVA software (Bruker AXS) and the ICDD DD View PDF-4+ 2009 RDB base (PDF number 00-021-1272 for anatase, 00-021-1276 for rutile and 04-007-0758 for brookite). The proportions of the different TiO₂ polymorphs were assessed from the relative areas of the anatase (101), brookite (121) and rutile (110) diffraction lines obtained after diagram deconvolution and according to a previous procedure.²⁶ For average size of anatase crystallites, (101), (004) and (200) diffraction lines were exploited as reported previously.²³ In terms of crystallite size measurements, the evaluated error is ± 0.5 nm.

2.4.2 Transmission Electron Microscopy analysis. The morphology and the average particle size of the samples were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) using a Tecnai spirit G2 apparatus equipped with a Gatan CCD and operating at 120 kV (LaB₆). Carbon-coated copper grids were used as sample holders. For the evaluation of average size TiO₂ particles, more than 150 particles were considered on several TEM pictures. High resolution TEM (HRTEM) was performed at 200 kV using a Jeol-Jem 2011HR apparatus (LaB₆).

2.4.3 Raman spectroscopy. Raman spectra were recorded at room temperature in the 100-700 cm⁻¹ range using the Raman Analyzer RXN1 microprobe (Kaiser Optical Systems, Inc.) equipped with a 785-nm high-powered near-IR diode laser for excitation and a Leica microscope as microprobe.

2.4.4 Surface area measurements. The specific surface area measurements were carried out by N₂ adsorption isotherm at 77 K using a Belsorb Max instrument. Prior to measurements, TiO₂ powders were degassed under a primary vacuum at 150 °C and flowing nitrogen gas overnight using a Belprep II instrument in order to remove any adsorbed organic compounds and water molecules. The BET method was applied to only determine the specific surface area.

2.4.5 Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR). The surface groups and the acidity of the TiO₂ nanoparticles were studied by FT-IR using pyridine as a basic spectroscopic probe. Infrared spectra were recorded on self-supported discs ($\sim 2 \text{ cm}^2$, *i.e.* $\sim 20 \text{ mg}$) placed into an infrared quartz cell (KBr windows) connected to a vacuum line. The FT-IR spectrophotometer was a Nicolet Nexus apparatus equipped with an extended KBr beam splitter and a mercury cadmium telluride (MCT) detector (resolution: 4 cm^{-1}). Spectra were recorded at room temperature from 4000 to 400 cm^{-1} with an accumulation of 256 scans with a step of 1 cm^{-1} (analogical resolution of 0.5 cm^{-1}). Prior to the adsorption experiment, samples were activated by heating (3 K min^{-1}) to 473 K under secondary vacuum ($P \sim 10^{-4} \text{ Pa}$) and kept at this temperature for 2 h . After the activation (first recorded spectrum), pyridine was introduced into the cell *via* the vacuum line at equilibrium pressure (133 Pa). Pyridine (Aldrich, 99+% grade) was dried on molecular sieves prior to its use. A second spectrum was recorded at room temperature (293 K). The adsorbed pyridine was then evacuated under primary vacuum (10^{-3} Pa), then under secondary vacuum (10^{-4}) and finally under secondary vacuum with increasing temperature (323 K , 373 K , 423 K and 473 K).

2.4.6 Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC). The charge-carrier lifetimes in TiO₂ after UV irradiation were determined by microwave absorption experiments using the TRMC method. Measurements were carried out as previously described.²⁸ The incident microwaves were generated by a Gunn diode in the K α band ($29\text{--}31 \text{ GHz}$). The experiments were performed at about 30.0 GHz , frequency corresponding to the highest microwave power. Pulsed light source was a Nd:YAG laser providing an IR radiation at $\lambda = 1064 \text{ nm}$. TRMC signals have been excited by 10 ns (FWHM) pulses, repetition frequency of the pulses was 10 Hz . UV light (355 nm) was obtained by tripling the IR radiation. The light energy density received by the sample was 1.3 mJ cm^{-2} .

2.4.7 Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Photoinduced HO \cdot radicals formation was investigated using TiO₂ suspensions prepared by dispersing 3 mg of titania powder in milliQ water homogenized in the dark during a 10 minutes -period under magnetic stirring. The suspension was then exposed to UV-A radiation during two minutes under vigorous stirring. DMPO was then added to the suspensions of TiO₂ with final concentrations of 1 g L^{-1} and 0.02 mol L^{-1} for the photocatalyst and the spin trap respectively. The same experimental procedure was used for the monitoring of O₂ \cdot^- radicals formation with final concentrations of 2 g L^{-1} and 0.012 mol L^{-1} for TiO₂ and the DEPMPO. At various time intervals, few microliters of the suspensions were taken and transferred into quartz capillary tubes ($10 \mu\text{L}$ from Hirschmann Laborgeräte) placed in EPR quartz tube suitable for the spectrometer cavity. EPR spectra were performed at 22°C with a Bruker EMX spectrometer, with the following instrument settings: microwave power 20 mW , microwave frequency 9.75 GHz , modulation frequency 100 kHz , modulation amplitude 2 G , conversion time 40.96 ms (constant time 10.24 s), sweep time 42 s , resolution 1024 , 2 scans. The EPR measurement was not affected by the solid suspension. The spectra acquisition and simulation were carried out using Bruker WINEPR program. The relative integral intensities of $\bullet\text{DMPO-OH}$ adduct were evaluated by the normalized double-integration procedure of experimental EPR spectra, making a quantitative comparison among the samples possible.

2.5. Photoreactor and light sources

All photocatalytic experiments were carried out in a cylindrical Pyrex reactor with a bottom optical window of diameter 3 cm through which the suspension was exposed to UV radiation. The UV light source was provided by a high-pressure mercury lamp (Philips HPK 125 W) cooled with a water

circulation cell located between the lamp and the lower side of the reactor to avoid the heating of the suspension. The irradiation spectrum was cut off over below 340 nm (UV-A) using a Corning 0.52 filter. The UV-A radiance intensity of 4.5 mW cm^{-2} was measured with a radiometer VLX-3W equipped with a $365 \text{ nm} \pm 5\%$ detector. For EPR spectroscopy, a Philips PL-L mercury lamp (18 W), emitting UV-A radiation with a peak emission at 365 nm, was used as the light source.

2.6. Experimental procedure

For photocatalytic experiments, a volume of 30 mL of aqueous solution of each pollutant within an initial concentration of 50 ppm for both formic acid and RhB and of 20 ppm for phenol was introduced into the reactor. The TiO_2 powder was then added with an optimal concentration of 1 g L^{-1} , as usually reported in the literature for the degradation of organic pollutants.^{14,23,29,30} To ensure adequate homogenization, the suspensions were constantly magnetically stirred. All reactions were conducted at room temperature, using indoor air as oxidant. The photocatalytic reaction experiments were initiated after the adsorption/desorption equilibrium was established by stirring the suspension for 30 min in the dark. At regular time intervals, samples of 500 μL were removed and filtered through $0.45 \mu\text{m}$ Millipore filters to remove TiO_2 nanoparticles before analysis.

2.7. Chemical Analyses

The concentration of formic acid was analysed by HPLC using a Varian ProStar 230, a Varian ProStar 330 detector (detection at 210 nm), and a Sarasep CAR-H ($7.8 \times 300 \text{ mm}$) column. The flow rate was of 0.7 mL min^{-1} . The injection volume was 50 μL and the mobile phase was H_2SO_4 (5 mM). The concentration of phenol was determined by the same HPLC described above with detection at 270 nm. A reverse phase column (Superspher 100, 125 mm long, 4 mm i.d., Agilent Technologies) was used. The mobile phase was a mixture of water (99%) supplemented with methanol (1%), adjusted to pH 3 with H_3PO_4 . The concentration of RhB was monitored at a wavelength of 555 nm by visible spectroscopy (400-800 nm) using PerkinElmer Lambda 45 UV/Vis spectrophotometer. The characteristic absorption peak intensity of RhB at 555 nm was chosen to monitor the photocatalytic degradation kinetic as no significant shift in the wavelength was observed.

3. Results and discussion

3.1 Structural and morphological properties

Figure 1 and Figure 2 display the XRD patterns and Raman spectra of AGlu-8w and AGlu-3w TiO_2 samples.

The X-ray diffractograms of both AGlu samples show pure anatase particles, resulting from the addition of glutamic acid during the sol-gel synthesis, which avoids the formation of the brookite structure.²¹ This molecule is able to thermodynamically stabilize specific faces of the as-synthesized anatase structure through its adsorption or at least to control their growth rate. The Debye-Scherrer equation applied to the peaks of the AGlu-8w XRD pattern led to a crystallite size of 15 nm along the [001] axis and 6 nm along the [100] axis. The anisotropy ratio (ratio of the dimensions in those two directions) was $r = 2.5$ for this sample. For AGlu-3w, this characterization led to a crystallite size of 14 nm along the [001] axis and 6 nm along the [100] axis, with $r = 2.3$ along the [001] axis. The size measurement for AGlu-8w TiO_2 revealed a slightly higher length that could be attributed to the loss of the smallest well-dispersed crystallites during the additional washing steps by means of a selective

centrifugation process.

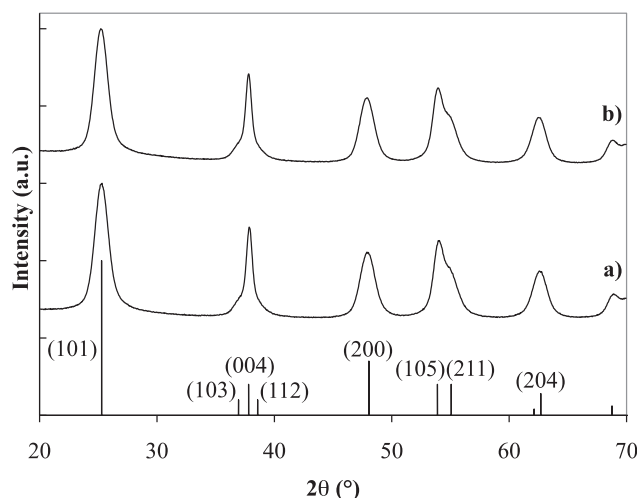


Fig. 1. Normalized X-ray diffraction pattern of a) AGlu-3w TiO₂ and b) AGlu-8w TiO₂. The diffractograms were indexed according to the 00-21-1272 ICDD file corresponding to anatase structure.

Raman spectra confirmed the absence of brookite and rutile phases for both AGlu powders as reported in Figure 2. Six Raman bands corresponding to the six Raman-active vibration modes in the anatase structure were clearly observed in the 100 to 700 cm⁻¹ range: 144 cm⁻¹ (E_g(1)), 197 cm⁻¹ (E_g(2)), 399 cm⁻¹ (B_{1g}(1)), 513 cm⁻¹ (A_{1g}), 519 cm⁻¹ (B_{1g}(2)) and 639 cm⁻¹ (E_g(3)).³¹ However, we observed clear changes between the two Raman spectra in terms of bands intensity. In particular, the most intense band observed in the spectrum of AGlu-8w lost intensity, becoming one of the lowest intensity peaks in AGlu-3w spectrum. This observation could be attributed to the presence of surface adsorbed organic impurities such as glutamic acid. Moreover, the position and the FWHM of optical bands depend on the size of the crystallites. The shift of the E_g(1) band towards lower frequencies and its extension for AGlu-3w spectrum suggested that the crystallites are smaller than for AGlu-8w, thus confirming the samples size calculated from the XRD diffractograms.²⁶

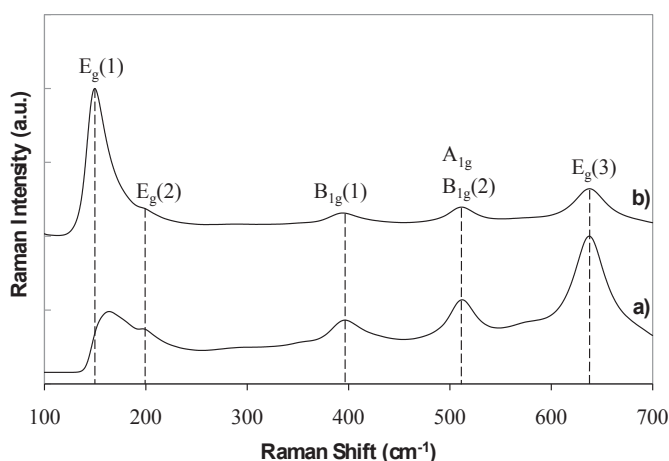


Fig. 2. Normalized Raman spectra of a) AGlu-3w sample and b) AGlu-8w sample.

The morphology of the AGlu-8w TiO₂ samples was analysed by TEM. Pictures of Figure 3 show

elongated bipyramids (14 nm, $r = 2.4$), which corroborates the XRD diffractogram. This indicates that nanoparticles are monocrystalline and no amorphous phase is present. The observed lattices confirm that the lateral sides of the bipyramids correspond to $\{101\}$ faces. Similar observations were made for AGu-3w.

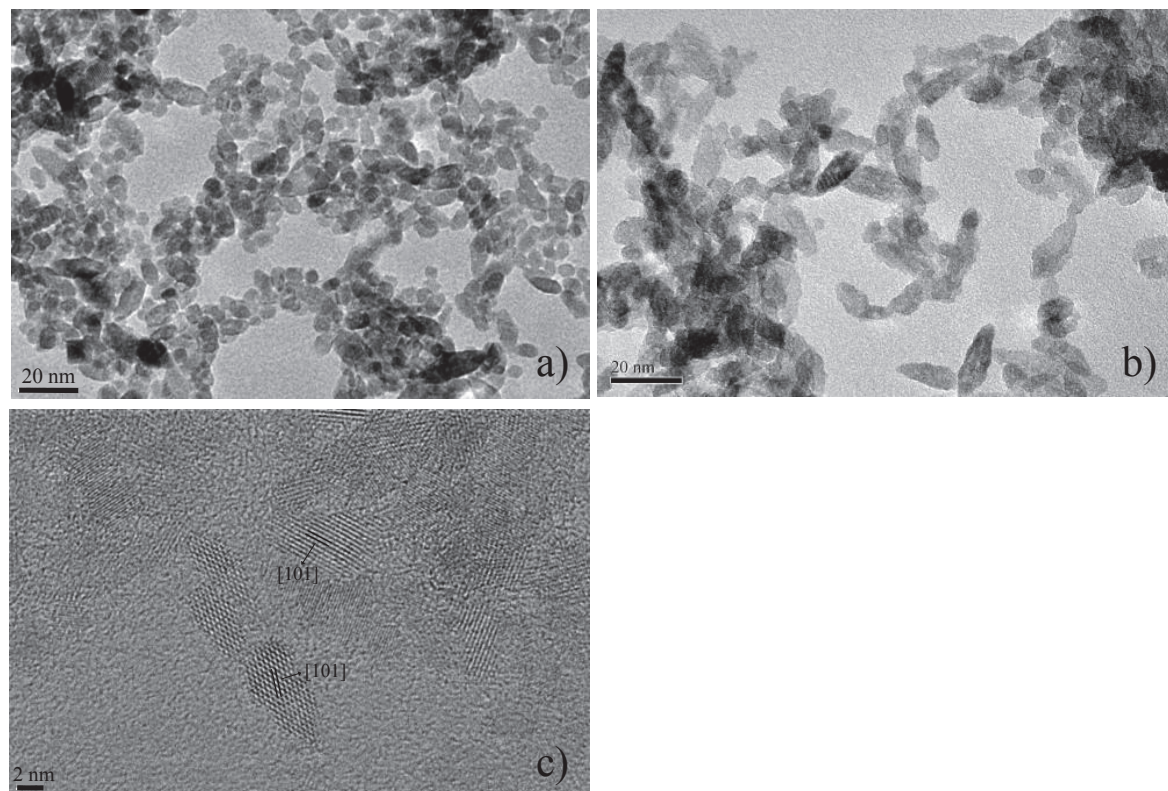


Fig. 3. TEM pictures of a) the AGlu-3w and b) AGlu-8w crystallites; HRTEM picture of the AGlu-8w crystallites c).

As previously observed²¹, these samples exhibit morphology close to the macro-sized crystals morphology found in mineralogy as truncated square bipyramids exposing mainly the $\{101\}$ faces and lower amounts of $\{001\}$ faces on the tops. The as-synthesized AGlu-8w nanoparticles displayed a relative high specific surface area of $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ but the highest one was $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for AGlu-3w, in agreement with smaller particles size. The main characterization details are resumed in Table 1.

TiO_2 samples	Crystalline composition	Average particle size (nm)		Specific surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Washing procedure
	Anatase (%)	XRD	TEM		
AGlu-3w	100	14	15	215	Water/ HNO_3 /Water
AGlu-8w	100	15	14	190	Water/ HNO_3 /Water/ EtOH/NaOH/Water/ HNO_3 /Water
P25	85	21	25	50	-

Table 1. Characterization of TiO_2 samples.

The study of TiO_2 P-25 morphology through a selective dissolution of either anatase or rutile component showed that anatase and rutile phases exist separately in the powder with different ratio according to sample production.¹⁷ The anatase nanoparticles seem to expose mainly the {101} and {001} faces but more reactive faces cannot be excluded due to the large diversity of shapes (bipyramids, platelets and more isotropic particles).^{32,33} In terms of specific surface, the P25 sample exhibited the lowest specific area with $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2 Evaluation of photocatalytic activities of the TiO_2 samples

After making sure that no detectable degradation occurred without titania powders nor UV radiation exposure, the photocatalytic degradations of the three organic pollutants, RhB, phenol and formic acid were performed according to the procedure described above.

3.2.1 Rhodamine B

RhB was first used as a representative dye molecule to evaluate the photocatalytic activity of the synthesized TiO_2 samples under UV-A radiation exposure. It is a common chemical widely used in paper printing, textile dyeing, and leather industries and still causes environmental pollution.³⁴ Moreover, the use of RhB to evaluate photocatalytic activity of TiO_2 samples presents two main benefits (i) a fast kinetic degradation and (ii) an easy way to monitor the RhB concentration through visible spectroscopic method.

The disappearance kinetic of RhB in presence of AGlu-8w and AGlu-3w under UV-A radiation exposure with a 30-minutes dark adsorption period is shown on Figure 4. The degradation of the dye molecule in presence of TiO_2 P25 was also studied to compare the photocatalytic activity of the synthesized titania samples with the one of a model of high photocatalytic activity mixed-phase photocatalyst.

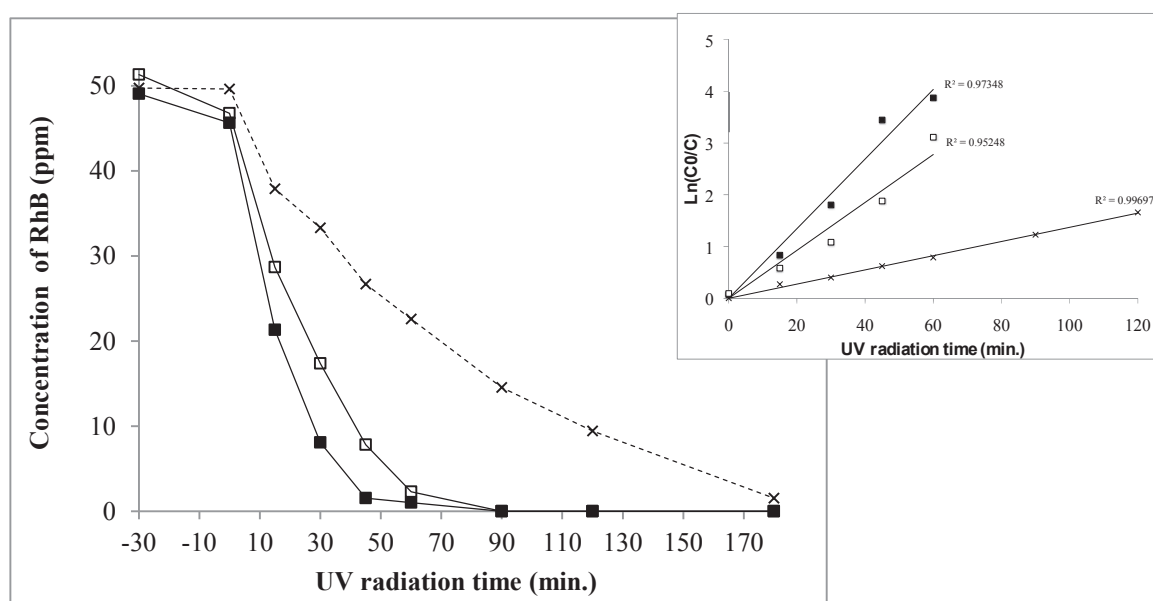


Fig 4. Evolution of RhB concentration according to UV-A radiation exposure time (4.5 mW cm^{-2}) in presence of AGlu-8w (■), AGlu-3w (□) or TiO_2 P25 (×) powders (1 g L^{-1}). Insert: first-order linear transforms $\ln(C_0/C) = f(t)$.

After the 30-minutes adsorption period, the concentration of RhB in the aqueous suspension slightly decreased in presence of both AGlu TiO₂ samples due to the adsorption of the dye molecule on their surfaces (about 7% and 9% of initial RhB concentration for AGlu-8w and AGlu-3w respectively). In contrast, the amount of adsorbed RhB on P25 TiO₂ was negligible. The better adsorption of RhB on AGlu TiO₂ could result from their higher specific surface. Under UV-A radiation, all photocatalytic degradation followed an apparent first-order kinetic model confirmed by the linear transforms $\ln(C_0/C) = kt$ where k is the apparent reaction rate constant, C_0 and C are the concentration of RhB after adsorption and the concentration of RhB at time t (insert Figure 4). No hypsochromic shift of absorption bands was observed for all experiments, thus suggesting that adsorption of RhB through its positively charged diethylamino group was not the majority phenomenon.^{35,36} The disappearance of RhB was significantly faster in the presence of the synthesized AGlu-8w and -3w TiO₂ samples (98% for the 60-minutes time) compared to the commercial TiO₂ P25 (70%). The apparent rate constants were $6.73 \cdot 10^2$, $4.63 \cdot 10^2$, $1.37 \cdot 10^2$ for AGlu-8w, AGlu-3w and P25 respectively. Additional washings of AGlu-8w enhanced the photocatalytic efficiency. It is interesting that despite the presence of potential organic residuals on both AGlu powders, they exhibited a higher photocatalytic activity than TiO₂ P25. However, dye molecules are not suitable models to assess the photocatalytic efficiency of a semiconductor, especially in the case of RhB whom photocatalytic degradation mainly occurs *via* direct oxidation on TiO₂ surface. Moreover, the dye probe is able to act as an electron donor injecting electrons from its excited state to the conduction band of the semiconductor, as RhB adsorbs in visible and UV-A radiation ranges both emitted by the HPK 125 light source. Photobleaching of the dye can thus partially contribute to its oxidation and lead to a decrease of its concentration as the same time as the illuminated TiO₂ powder.

3.2.2 Phenol

In view of the dye sensitization mechanism, the photocatalytic degradation of phenol was then studied. Phenol was chosen as a model pollutant because of (i) its low adsorption ability on TiO₂ surface and (ii) the possibility it offers to monitor the formation of by-products generated during its degradation by photocatalysis. Moreover, in complement to RhB, the use of phenol to assess the photocatalytic activity of TiO₂ samples is of particular interest as its degradation mainly involves oxidation through a hydroxyl radical-mediated pathway at low concentrations.^{30,37-39} Figure 5 displays the disappearance of phenol concentration as a function of UV-A radiation exposure time in presence of AGlu and P25 photocatalysts.

After the 30-minutes dark period, we observed a slight adsorption of phenol on each TiO₂ samples (9% for AGlu-3w, 1% for AGlu-8w and 6% for P25) which could correspond to nonspecific adsorption. Phenol is probably weakly adsorbed on titania surfaces by hydrogen bonding.⁴⁰

Under UV-A radiation exposure, the photocatalytic degradation of phenol is an apparent first-order reaction (insert of Figure 5). The order of apparent rate constants was found to be as followed: P25 > AGlu-8w > AGlu-3w with values of $2.23 \cdot 10^2$, $1.09 \cdot 10^2$ and $0.65 \cdot 10^2$ respectively. In contrast with the photocatalytic degradation of RhB, commercial TiO₂ exhibited the higher phenol degradation even if the efficiency of AGlu-8w TiO₂ was not so far from the P25 one. Once more, the complete washing procedure of AGlu powder improved the pollutant disappearance rate.

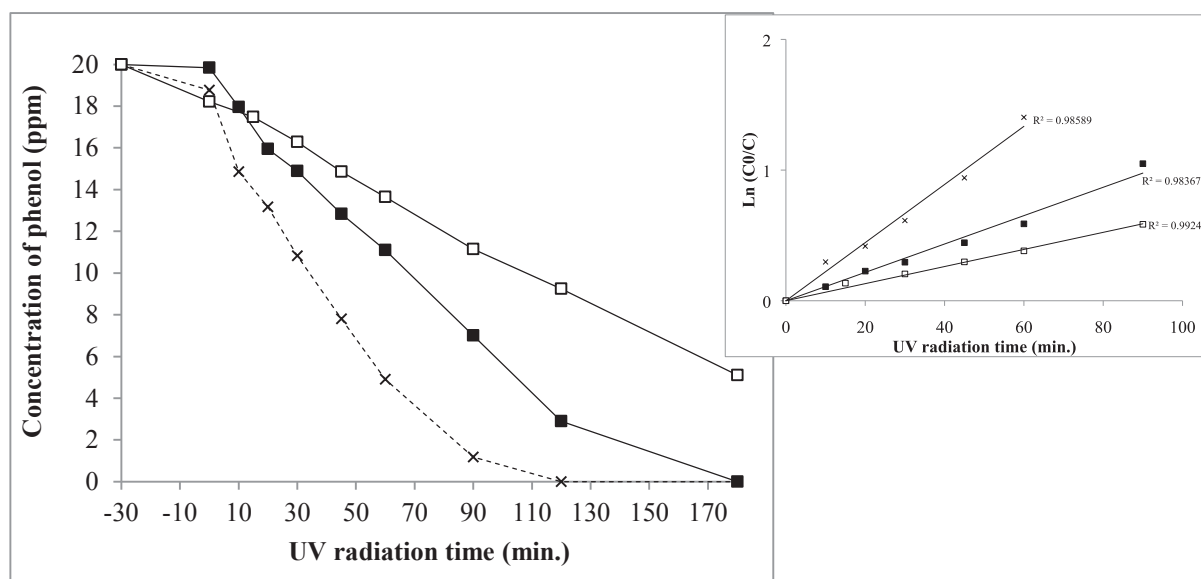


Fig. 5. Evolution of phenol concentration according to UV-A radiation exposure time (4.5 mW cm^{-2}) in presence of AGlu-8w (■), AGlu-3w (□) or TiO₂ P25 (×) powders (1 g L^{-1}). Insert: first-order linear transforms $\ln(C_0/C) = f(t)$.

Previous studies have demonstrated that the benzene ring structure of phenol reacts easily with the HO• during the photocatalytic process. Among the oxidation intermediates, the formation of hydroquinone, catechol and benzoquinone was monitored during the photocatalytic degradation of phenol (not shown). Although the variations of the three by-products concentration were slightly different, we observed that the phenol was totally degraded and the intermediates remained in small amounts throughout the conversion.

3.2.3 Formic acid

Since the degradation of the two previous pollutants did not lead to similar results, it was necessary to carry out a last series of experiments during which direct photodegradation of the pollutant was excluded. The photocatalytic degradation of formic acid was thus investigated for three main reasons (i) it is formed as a classical by-product during the degradation of numerous harmful organic pollutants, (ii) it exhibits simple molecular structure, (iii) formation of intermediates during its photocatalytic decomposition is very limited.⁴¹ The degradation kinetic of formic acid in presence of AGlu-8w, AGlu-3w and P25 powders under UV-A radiation exposure is shown on Figure 6.

After the adsorption dark period, similar amounts of formic acid seemed to be adsorbed on each type of oxides samples: 13% for P25, 10% for AGlu-3w and 9% in the case of AGlu-8w. A wide range of parameters might influence formic acid adsorption on TiO₂ surface such as presence of organic compounds or surface hydration and the adsorption mechanisms are still under investigated.^{42,43} As for the other pollutants, degradation reactions under UV-A radiation exposure followed an apparent first-order kinetic model confirmed by the linear transforms $\ln(C_0/C) = kt$ (insert Figure 6). The apparent rate constants were $6.81 \cdot 10^2$, $3.63 \cdot 10^2$ and $2.84 \cdot 10^2$ for P25, AGlu-8w and AGlu-3w respectively. The commercial TiO₂ P25 displayed a faster photocatalytic degradation rate for formic acid in comparison with both types of AGlu samples, as observed during the degradation kinetic of phenol considered as a model pollutant. Nevertheless, additional washings once more improved the photocatalytic activity of the bipyramidal nanoparticles.

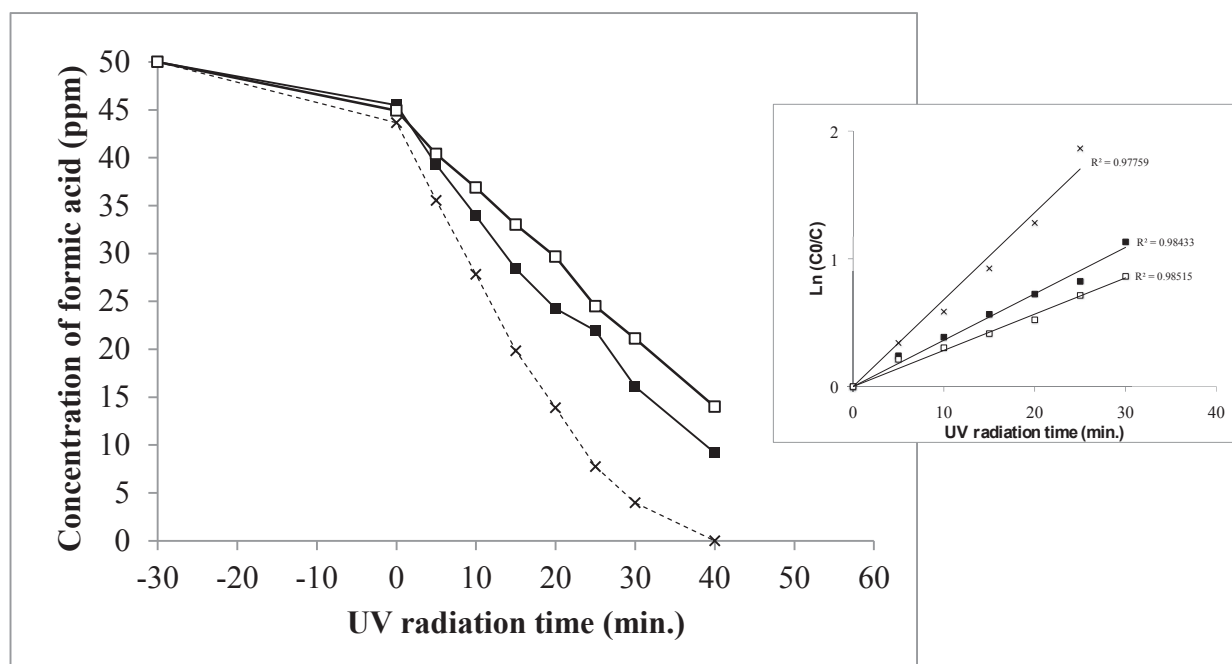


Fig 6. Evolution of formic acid concentration according to UV-A radiation exposure time (4.5 mW cm^{-2}) in presence of AGlu-8w (■), AGlu-3w (□) or TiO_2 P25 (×) powders (1 g L^{-1}). Insert: first-order linear transforms $\ln(C_0/C) = f(t)$.

Finally, AGlu-8w sample exhibited the best photocatalytic efficiency only for RhB degradation. Indeed, the degradation kinetic of phenol revealed the better activity of TiO_2 P25, also confirmed by the faster degradation of formic acid. These results highlighted the fact that the use of a single probe molecule is not appropriate to evaluate the efficiency of a photocatalyst, especially owing to photobleaching phenomenon of certain used dyes. However, given the different degradation kinetics of the three organic pollutants, some questions remain about the mechanisms leading to the photocatalytic activity of the tested TiO_2 , especially concerning the enhanced activity of AGlu-8w for RhB degradation. Moreover, both AGlu samples exhibited different photocatalytic activities for the three pollutants. The presence of a higher amount of glutamic acid adsorbed on the surface of AGlu-3w than on the one of AGlu-8w submitted to supplementary washings, could explain the lower degradation activity of AGlu-3w. The adsorbed organic residuals on AGlu-3w might compete with pollutants for the degradation by the photogenerated radical species such as $\text{HO}\cdot$ during the first minutes of UV exposure, thus leading to a decrease of the initial degradation rate. However, in the case of the dye molecule, the presence of organic molecules did not avoid the better photocatalytic efficiency of AGlu samples compared to TiO_2 P25. Therefore, we can make the hypothesis that the surface reactivity of AGlu towards the adsorption of RhB was the main reason of its fast degradation. In view of this, FT-IR measurements were carried out to better understand the role of the surface reactivity in the photocatalytic activity of the samples and the effects of the additional washings on this surface reactivity.

3.3 Physisorption and TiO_2 surface acidity analysis

The FT-IR spectroscopy is an analytical technique that provides accurate information about the chemical structure and the surface activity of TiO_2 .⁴⁴⁻⁴⁶ In the present study, it was used to describe the acid sites of AGlu samples and to compare their surface reactivity to the one of P25 reference. To allow quantitative comparisons, the reported peaks area were balanced with the irradiated sample

surface (the weight of the disk is multiplied by the specific area of the sample). Most of the conclusions proposed on the comparison of the obtained FTIR spectra remains however qualitative.

The observed FT-IR spectra of each TiO_2 sample before addition of a probe were studied to identify adsorbed chemical species (Figure S1 in supporting information). For both AGlu samples, the absorption peaks in the $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ area were mainly attributed to vibrations corresponding to the presence of glutamic acid molecules. The water large band centered around 3200 cm^{-1} was more intense in the case of AGlu-8w. The remaining adsorbed water after activation at $200\text{ }^\circ\text{C}$ under secondary vacuum may indicate more acidic properties of the surface of AGlu-8w compared to the surface of AGlu-3w. Concerning the P25 sample, a lot of unexpected bands for a pure commercial TiO_2 sample appeared. However, the water band was much smaller than for AGlu samples, indicating a less acidic behavior of the P25 reference.

The hydroxyls area around $3500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ supplied another kind of information (Figure 7). *Dzwigaj et al.* previously reported from both experimental and theoretical studies that the expected wavenumbers for hydroxyls on anatase surfaces depend on the exhibited crystallographic face.⁴⁷ The main peaks for AGlu samples around 3640 cm^{-1} corresponded to $\{101\}$ faces as expected from our TEM study for elongated bipyramids morphology. However, AGlu-3w exhibited several smaller bands at higher wavenumbers that could correspond to $\{100\}$ or $\{001\}$ faces. This could be explained by two potential effects of the supplementary washings: the reconstructions of the highest ΔG surfaces on the more stable $\{101\}$ surfaces and the removing through additional centrifugation steps of the smallest particles, that could exhibit more defects and higher energy surfaces.

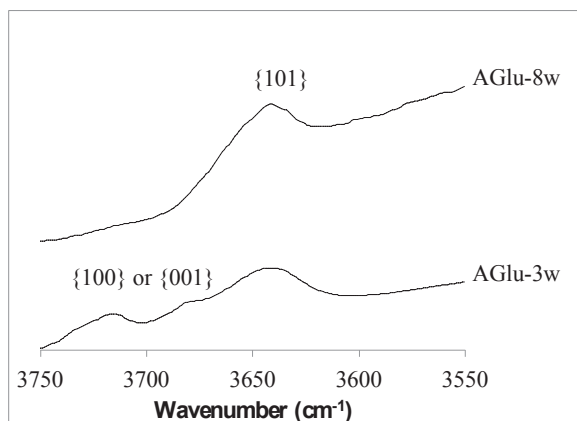


Fig. 7. FT-IR spectra of AGlu-8w and AGlu-3w TiO_2 in the hydroxyl groups area.

The adsorption and thermodesorption of the pyridine molecule were then studied. Pyridine was used as a basic probe for the qualitative and quantitative analysis of TiO_2 surface acid sites, through its temperature controlled desorption as its different vibration modes depend on the nature of its surface adsorption site.^{29,45,46,48} The most studied band in the literature for Lewis site is the ν_{8a} band located around $1585\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$, known to be very sensitive to changes in acidity strength.⁴⁹ Indeed, it shifts towards higher wavenumbers when pyridine molecules are bounded to more acidic sites. However, in our case, the remaining of organic additives in AGlu samples, which did not desorb with the activation, rendered the interpretation in this spectral range difficult. We chose the ν_{12} vibration mode of the Lewis acidic sites around 1040 cm^{-1} (clear of organic residuals signature) that can be

correlated to the ν_{8a} band (Figure 8).⁵⁰ Both the position of the ν_{12} vibration mode and its relative area during the desorption can be associated to the strength of the Lewis site.

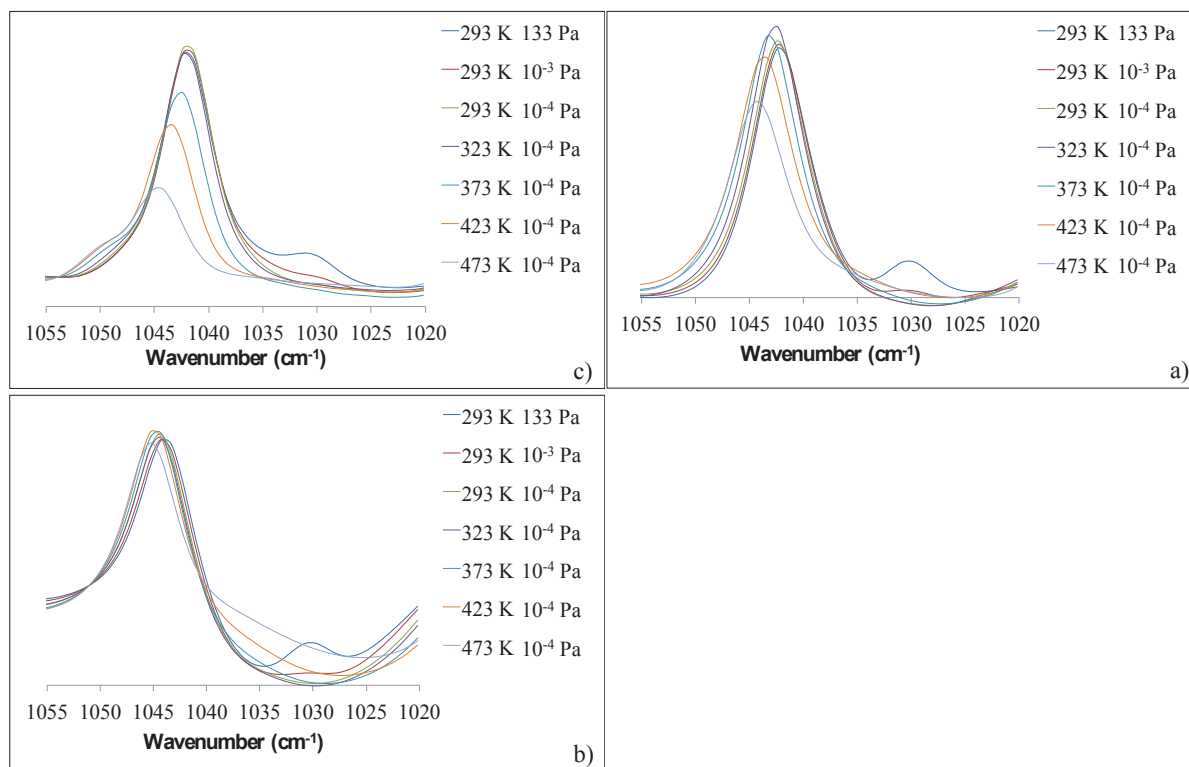


Fig. 8. FT-IR spectra of a) AGlu-3w, b) AGlu-8w, c) P25 with a peak corresponding to the ν_{12} of Lewis acid sites at 1040 cm^{-1} .

The initial quantity of pyridine adsorbed was first assessed (293 K, 133 Pa). Considering the same surface for all samples, AGlu-3w displayed the highest pyridine adsorption since AGlu-8w adsorbed about 90% of this amount (the same trend was observed with the RhB pollutant during the photocatalytic experiment) and P25 only 35% (the difference is exacerbated if the comparison is done with a same weight). This result indicated that AGlu samples were more acidic than P25. Moreover, by looking at the peak wavenumbers, we observed for all samples a shift towards higher wavenumbers, which corresponded to a more acidic behavior of the Lewis sites with increased temperature. For AGlu-3w, the peak was found at 1042.2 at room temperature and 1044.3 cm^{-1} for 250 °C. Compared to AGlu-8w (1044.0 to 1045.2 cm^{-1}), AGlu-3w exhibited less acidic sites. From this, we could propose that additional washings did not allow a better adsorption of the pyridine but exhibited more acid sites on AGlu-8w surface, thus enhancing the photocatalytic properties of this sample. Since we suggested that the RhB degradation is very dependent on its adsorption properties, the availability of qualitatively more acidic Lewis sites on AGlu-8w are of particular interest for the degradation of a basic dye probe.

As for the P25 sample, the peak shift from 1042.1 to 1044.6 cm^{-1} confirms quantitatively and qualitatively less acidic sites than AGlu-8w, which again accounts for its lower efficiency concerning the RhB degradation.

In addition to the Lewis sites, the weaker sites observed in gas phase were studied since they might be of particular importance during a photocatalytic reaction in aqueous solution. An accurate

interpretation of this area was difficult because of the smaller dependence of the peaks towards the acidity or of the remaining impurities. The first important region corresponds to the ν_{19b} vibration mode of physisorbed pyridine around 1438 cm^{-1} . This band is observed as a shoulder of a stronger band corresponding to the same vibration mode but adsorbed on a Lewis site at 1445 cm^{-1} . For both AGlu samples the physisorption sites were observed before the 373 K heating but the peak disappeared as soon as the heating started for the TiO_2 P25. Concerning the Brönsted sites around 1590 cm^{-1} , AGlu-8w exhibited more intense peaks than AGlu-3w and the peaks for P25 sample were not intense enough in this area to conclude. This confirms that the Brönsted sites are less visible and acidic than the Lewis sites, as already observed on anatase surfaces by Busca *et al.*⁴⁵ Finally, the study of Brönsted and physisorption sites lead to the same conclusions than for the Lewis sites: the two AGlu samples exhibited the same kind of acidities, without significant difference in the quantity of sites but they are slightly more acidic for AGlu-8w. P25 appeared to be the less acidic TiO_2 among the whole samples, for all kind of acidity. These observations suggested that the better photocatalyst for RhB degradation was the most acidic one, thus supporting the mechanistic hypotheses based on the role of surface reactivity during the dye degradation. However, TiO_2 P25 ensured a faster degradation kinetic of phenol than the AGlu samples, probably with a negligible impact of the TiO_2 surface reactivity. To better insights of the mechanisms leading to the different photoactivities for phenol disappearance, the study of the charge carriers dynamic through TRMC and the measurement of radical species by EPR spectroscopy were performed.

3.4 TRMC data

Microwave absorption experiments using TRMC was carried out in order to investigate useful information about the lifetime of the charge carriers produced on the surface of oxide materials exposed to UV radiation. This method is based on the measurement of the change of microwave power reflected by a sample exposed to UV laser pulses. The TRMC principle was described in detail in previous studies.^{28,39} For titanium dioxide semiconductors, the TRMC signal is attributed to electrons as they exhibit much higher mobility relative to hole mobility.⁵¹ The TRMC signal can be characterized by two parameters. The first one is the maximum intensity value (I_{max}), which represents the number of the excess charge-carriers created by the pulse. The second parameter is the decay related to the recombination rate or trapping of the charge carriers. Its interpretation depends on various combined process previously described.⁵¹ For non-adsorbing compounds such as phenol, TRMC signals can be related to the photocatalytic activity of the TiO_2 samples. Figure 9 shows TRMC experiments ($0\text{-}0.2\text{ }\mu\text{s}$) for each TiO_2 powders.

The TRMC signals observed for both AGlu-8w and AGlu-3w samples were similar. Additional washings induced a slight decrease of I_{max} value but did not impact the time decay of AGlu-8w signal. The washing procedure probably removed some surface-adsorbed organic residuals which had significant effects on oxidation reactions but did not influence the charge-carrier lifetime. Therefore, the better photocatalytic activity of AGlu-8w can not be explained by surface properties impacting the charge-carrier dynamics. For the P25 and AGlu samples, the number of charge-carriers created was significantly different. TiO_2 P25 showed a more intense signal with longer time decay of the created charge-carriers than for the AGlu samples, which is in agreement with the photocatalytic results for both phenol and acid formic degradation.

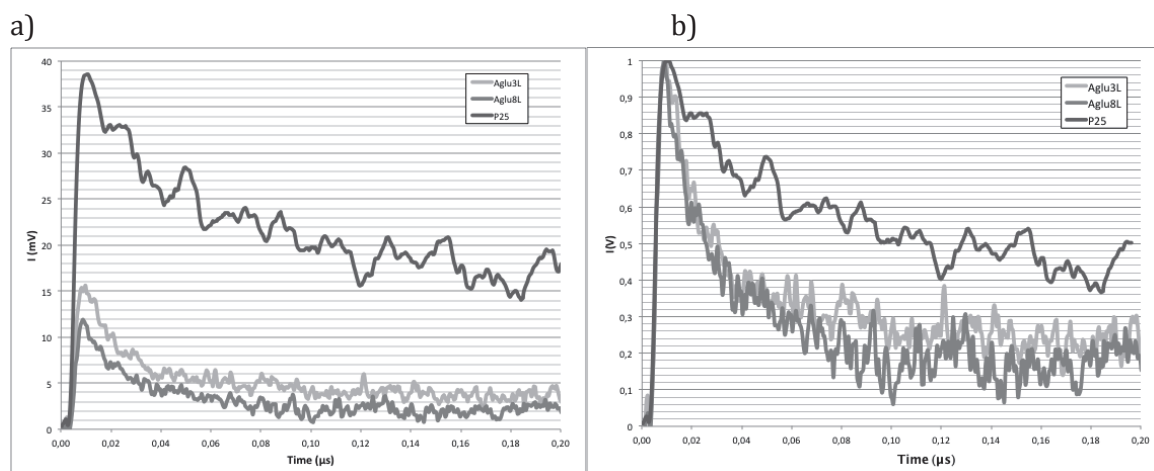


Fig. 9. TRMC experiments on synthesized AGLu TiO_2 and P25 reference a) as measured and b) normalized curves.

3.5 EPR analysis

The measurement of radical species such as $\text{HO}\cdot$ or $\text{O}_2\cdot$ by spin trapping method was particularly appropriate to highlight at molecular level the dynamics of charge separation, and therefore the photocatalytic efficiency.¹¹ EPR spectra of $\cdot\text{DMPO-OH}$ adduct for each TiO_2 sample after 15 seconds of UV-A radiation were recorded at room temperature (Figure S2)

For each TiO_2 suspension, a characteristic $\cdot\text{DMPO-OH}$ spin adduct with four lines signal attributed to the formation of the hydroxyl radical at irradiated TiO_2 surface was observed. The intensity of the P25 signal was significantly higher than the intensities of the AGLu signals. The evolution of $\cdot\text{DMPO-OH}$ adduct production with short UV radiation times was also investigated (Figure 10).

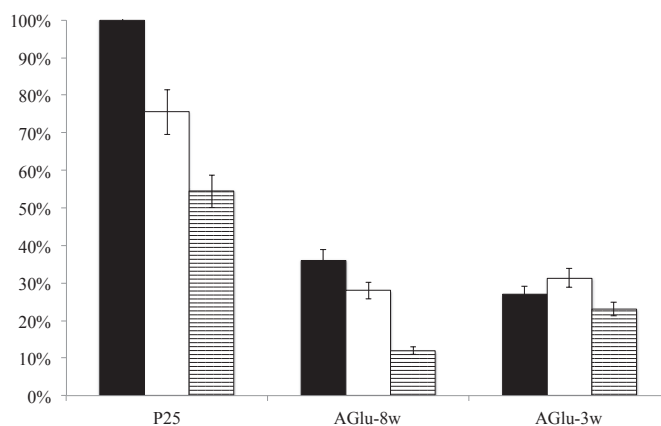


Fig. 10. Quantitative comparison of the formation of $\cdot\text{DMPO-OH}$ adduct in TiO_2 samples aqueous suspension for 15 (black bar chart), 30 (white bar chart) and 60 seconds (striped bar chart) of UV-A radiation exposure.

For each UV exposure time, the production of hydroxyl radicals was higher for TiO_2 P25. As expected, the amount of $\cdot\text{DMPO-OH}$ adduct significantly decreased with UV duration for P25 and AGLu-8w and corresponded to its photocatalytic degradation. In the case of AGLu-3w, an increase of the production of adduct was noticed between 15 and 60 sec and then a slight decrease for the 60-seconds time. This

could be explained by the lower photoactivity of this sample, as reported above for the degradation of the pollutants. The measurement of superoxide radicals by spin trapping with DEPMPO was also investigated and similar observations were made. The whole EPR study clearly corroborated the results obtained for the photocatalytic degradation of phenol and acid formic and explained the better efficiency of TiO₂ P25 through the production of reactive oxygen species able to react with organic molecules. Moreover, comparison of EPR data and RhB photocatalytic kinetic clearly demonstrated that the better activity of AGlu for the dye degradation could be directly related to oxidation reactions occurring at the surface.

Conclusion

In conclusion, we have presented in this survey a complete methodology and in-depth characterization of the surface nanocrystalline bipyramidal anatase TiO₂ particles to understand the photocatalyst reactivity during the photodegradation of three organic pollutants. The enhanced activity of AGlu for the RhB dye degradation could be related to a direct oxidation mechanism through reactions occurring at the oxide surface as the FT-IR results showed that AGlu exhibited stronger acidic sites than P25. Oppositely, the TRMC and EPR results contributed to explain the lower activity of A-Glu compared to P25 for phenol and acid formic degradation. Indeed, in case of an indirect degradation mechanism, generation and lifetime of charge carriers forming ROS on the particles surface are the critical steps. We have also discussed the influence of the washing on the photocatalytic degradation of pollutants and we noticed that a lower amount of remaining glutamic acid and maybe better defined surfaces allowed improved photocatalytic activities. We showed here that the study of the degradation of a dye as a model pollutant is not sufficient to conclude on the properties making an oxide material an efficient photocatalyst.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Agence Nationale de la Recherche through the PhotoNorm project. We also thank J.-M. Kraft from Laboratoire de Réactivité de Surface of UPMC for its help concerning Raman spectroscopy and S. Torelli from IRTSV/LCBM of CEA Grenoble for useful discussions about EPR spectroscopy.

References

1. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* **34**, 49–65 (2005).
2. Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. & Naidu, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A* **359**, 25–40 (2009).
3. Nan, M., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* **44**, 2997–3027 (2010).
4. Zhao, J., Yang, X. D. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* **38**, 645–654 (2003).
5. Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **11**, 401–425 (2007).
6. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. & Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **53**, 51–59 (1999).
7. Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* **66**, 185–297 (2011).
8. Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea K., Entezari, M. H., Dionysiou, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B* **125**, 331–349 (2012).

9. Sun, Q. & Xu, Y. Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO₂ for Organic Degradation in Water. *Journal of Physical Chemistry. C* **114**, 18911–18918 (2010).
10. Zhang, Z., Wang, C., Zakaria, R. & Ying, J. Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂ Based Photocatalysts. *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 10871–10878 (1998).
11. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* **63**, 515–582 (2008).
12. Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural Influence on Charge-Carrier Lifetimes in TiO₂ Powders Studied by Microwave Absorption. *Journal of Materials Science* **11**, 2429–2437 (2003).
13. Kinadjian, N., Le Behec, M., Pigot, T., Dufour, F., Durupthy, O., Bentaleb, A., Prouzet, E., Lacombe, S., Backov R. Photocatalytic TiO₂ Macroscopic Fibers Obtained Through Integrative Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 5350–5359 (2012).
14. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. & Malati, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B* **37**, 91–105 (2002).
15. Prieto-Mahaney, O. O., Murakami, N., Abe, R. & Á, B. O. Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium (IV) Oxide Powders. *Chemistry Letters* **38**, 7–8 (2009).
16. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 4545–4549 (2003).
17. Ohtani, B., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **216**, 179–182 (2010).
18. Pigeot-Rémy, S., Simonet, F., Atlan, D., Lazzaroni, J. C. & Guillard, C. Bactericidal efficiency and mode of action : A comparative study of photochemistry and photocatalysis. *Water Research* **46**, 3208–3218 (2012).
19. Robertson, P. K. J., Robertson, J. M. C., Bahnmann, D. W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials* **211-212**, 161-171 (2012).
20. Kanie, K. & Sugimoto, T. Shape control of anatase TiO₂ nanoparticles by amino acids in a gel-sol system. *Chemical Communications (Cambridge, England)* 1584–5 (2004).
21. Durupthy, O., Bill, J. & Aldinger, F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂ : Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Crystal Growth & Design* **7**, 2696–2704 (2007).
22. Sugimoto, T. & Zhou, X. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by the gel-sol method 2. Adsorption of OH⁻ Ions to Ti(OH)₄ gel and TiO₂ particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **252**, 347–53 (2002).
23. Dufour, F., Cassaignon, S., Durupthy, O., Colbeau-Justin, C. & Chanéac, C. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven ? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2707–2715 (2012).
24. Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* **107**, 2891–2959 (2007).
25. Jolivet, J.-P., Froidefond, C., Pottier, A., Chanéac, C., Cassaignon, S., Tronca E. & Euzenb, P. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3281-3288 (2004).
26. Pottier, A., Cassaignon, S., Chanéac, C., Villain, F., Tronc, E. & Jolivet, J.-P. Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry* **13**, 877–882 (2003).
27. Sugimoto, T. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control. *Journal of Colloid and Interface Science* **259**, 53–61 (2003).
28. Boujday, S., Wünsch, F., Portes, P., Bocquet, J. & Colbeau-Justin, C. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol-gel route and supercritical drying. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83**, 421–433 (2004).
29. Saison, T., Chemin, N., Chan, C., Durupthy, O. & Mariey, L. Bi₂O₃, BiVO₄ and Bi₂WO₆ : Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5657–5666 (2011).
30. Minero, C., Catozzo, F., Pelizzetti, E., Analitica, C. & Torino, U. Role of Adsorption in Photocatalyzed Reactions of Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions. *Langmuir* **8**, 481–486 (1992).
31. Ohsaka, T., Izumi, F., Fujiki, Y. J. Raman spectrum of anatase TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* **7**, 321-324 (1978).
32. Mino, L., Spoto, G., Bordiga, S. & Zecchina, A. Particles Morphology and Surface Properties As Investigated by HRTEM, FTIR, and Periodic DFT Calculations: From Pyrogenic TiO₂ (P25) to Nanoanatase. *Journal of Physical Chemistry. C* **116**, 17008–17018 (2012).
33. Deiana, C., Minella, M., Tabacchi, G., Maurino, V., Fois, E., and Martra, G. Shape-controlled TiO₂ nanoparticles and TiO₂ P25 interacting with CO and H₂O₂ molecular probes: a synergic approach for surface structure recognition and physico-chemical understanding. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 307–315 (2013).

34. Lu, Q., Gao, W., Du, J., Zhou, L. & Lian, Y. Discovery of Environmental Rhodamine B Contamination in Paprika during the Vegetation Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **60**, 4773–4778 (2012).
 35. Watanabe, T., Takirawa, T. & Honda, K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS. *Journal of Physical Chemistry* **81**, 1845–1851 (1977).
 36. Chen, F., Zhao, J. & Hidaka, H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst. *International Journal of Photoenergy* **5**, 209–217 (2003).
 37. Sobczynski, A., Duczmal, Ł. & Zmudzinski, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂ : an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical* **213**, 225–230 (2004).
 38. Salvador, P. The direct-indirect kinetic model in photocatalysis : A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. *Applied Catalysis B* **88**, 50–58 (2009).
 39. Emilio, C. A., Litter, M. I., Kunst, M., Bouchard, M. & Colbeau-justin, C. Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics. *Langmuir* **22**, 3606–3613 (2006).
 40. Arana, J., Pulido, M. E., Rodriguez Lopez, V. M., Pena Alonso, A., Dona Rodriguez, J. M., Gonzalez, D. O., Pena J. Pérez. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. *Journal of Hazardous Materials* **146**, 520–528 (2007).
 41. Dijkstra, M. F. J., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., Kelly, J. J., Beenackers, A. A. C. M. Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. *Chemical Engineering Science* **57**, 4895–4907 (2002).
 42. Miller, K. L., Falconer, J. L., Medlin, J. W. Effect of water on the adsorbed structure of formic acid on TiO₂ anatase (101). *Journal of Catalysis* **278**, 321–328 (2011).
 43. Xu, M., Noei, H., Buchholz, M., Muhler, M., Wöll, C., Wang, Y. Dissociation of formic acid on anatase TiO₂ (101) probed by vibrational spectroscopy. *Catalysis Today* **182**, 12–15 (2012).
 44. Vimont, A., Lavalley, J., Dambournet, D., Nickkho-amiry, M. & Winfield, J. M. The use of multiple probe molecules for the study of the acid – base properties of aluminium hydroxyfluoride having the hexagonal tungsten bronze structure : FTIR and [³⁶Cl] radiotracer studies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 1369–1379 (2009).
 45. Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1**, 723–736 (1999).
 46. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-sagheer, F. A. & Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂ – Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂ : General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A* **190**, 261–274 (2001).
 47. Dzwigaj, S., Arrouvel, C., Breysse, M., Geantet, C., Inoue, S., Toulhoat, H., Raybaud, P. DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy. *Journal of Catalysis* **236**, 245–250 (2005).
 48. Travert, A., Vimont, A., Sahibed-dine, A., Daturi, M. & Lavalley, J. Use of pyridine CH (D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides. *Applied Catalysis A* **307**, 98–107 (2006).
 49. Scokart, P. O. & Rouxhet, P. G. Comparison of the Acid-Base Properties of Various Oxides and Chemically Treated Oxides. *Journal of colloid and interface science* **86**, 96–104 (1982).
 50. Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Wiersum, A. D., Llwellyn, P. L., Horcajada, P., Férey, G., Serre, C. Infrared Study of the Influence of Reducible Iron(III) Metal Sites on the Adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the Mesoporous metal-organic framework MIL-100. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 11748–11756 (2011).
 51. Katoh, R., Huijser, A., Hara, K., Savenije, T. J., Siebbeles, L. D. A. Effect of the Particles Size on the Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films Studied by Time-Resolved Microwave Conductivity (TRMC) Measurements. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 10741–10746 (2007).
-

2.2. e. Résumé et conclusion

La chimie sol-gel a permis de constituer une banque de nanoparticules présentant des morphologies diverses. Le test photocatalytique choisi montre le fort impact du contrôle morphologique sur la dégradation du colorant RhB. En effet, il a été possible d'obtenir notamment un photocatalyseur, AGlu, qui permet la dégradation complète du colorant en quasiment deux fois moins de temps qu'il n'en a fallu pour la référence P25 lorsqu'un autre échantillon d'anatase pure, ACubes, ne dégradait que 30% du colorant.

L'échantillon AGlu a été étudié en détails. Nous avons en particulier discuté l'influence des lavages ainsi que la dégradation par le photocatalyseur d'autres types de polluant. L'importance de l'adsorption de la RhB par rapport au phénol montre que la nature de la surface des nanoparticules peut impacter plus fortement l'activité photocatalytique vis-à-vis d'une famille de polluants plutôt qu'une autre. Les différences de propriétés de surface des photocatalyseurs se traduisent également par la nature des sous-produits de dégradation. Par conséquent, une comparaison entre deux photocatalyseurs jusqu'à la minéralisation demande des expériences complémentaires qui seront menées par l'ANR *Photonorm*. Finalement, si AGlu est nettement plus efficace que le P25 dans le cas de la Rhodamine B, il permet également une minéralisation différente dans le cas du phénol. La chimie sol-gel a donc permis ici de fournir un échantillon qui peut être intéressant pour sa capacité à la fois de dégradation rapide d'un polluant mais aussi sa capacité à le minéraliser.

Afin d'expliquer le comportement de l'échantillon AGlu ainsi que l'importance des lavages, nous avons utilisé des résultats en FT-IR et TRMC que nous reprendrons dans le chapitre 3 pour l'ensemble des morphologies. En effet, les différences obtenues en photocatalyse avec les échantillons modèles dénotent d'un besoin de mieux connaître la nature de la surface. C'est pourquoi nous examinerons dans le chapitre 3 le résultat d'outils de caractérisation expérimentaux et théoriques supplémentaires nécessaires pour établir un lien entre morphologie et activité photocatalytique.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons exploiter les échantillons d'anatase modèles de différentes morphologies dans des cellules solaires à colorant.

Seconde Partie : Efficacité de cellules solaires à colorant utilisant les morphologies d'anatase

1. Contexte de l'étude en photovoltaïque

1.1. Mécanismes en jeu dans les cellules solaires à colorant (DSSC)

1.1. a. Principe de fonctionnement d'une DSSC

Les systèmes photovoltaïques basés sur des électrodes de dioxyde de titane ont été largement étudiés.⁶⁶ Dans ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement aux cellules solaires à colorant (ou DSSC pour Dye Sensitized Solar Cells) telles qu'elles ont été inventées par le Pr. Michael Grätzel dans les années 1990, ainsi également appelées cellules Grätzel.^{4,67}

Il s'agit d'un système permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique avec un coût relativement faible pour un rendement de l'ordre de 10%.⁶⁸ Les DSSC sont également appréciées pour leur semi-flexibilité et semi-transparence. Leurs applications sont donc multiples, de systèmes générateurs de courant portatifs de faible rendement à des systèmes sédentaires plus performants et permettant leur intégration dans l'architecture des bâtiments (Fig II.15).

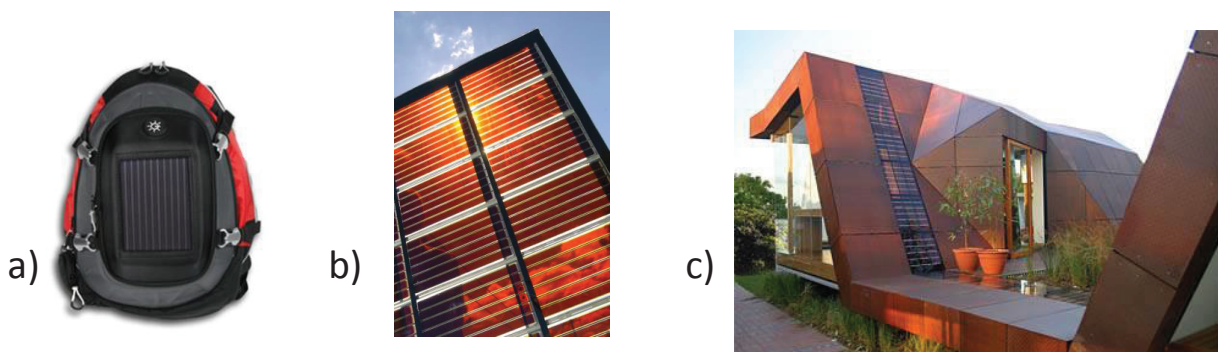
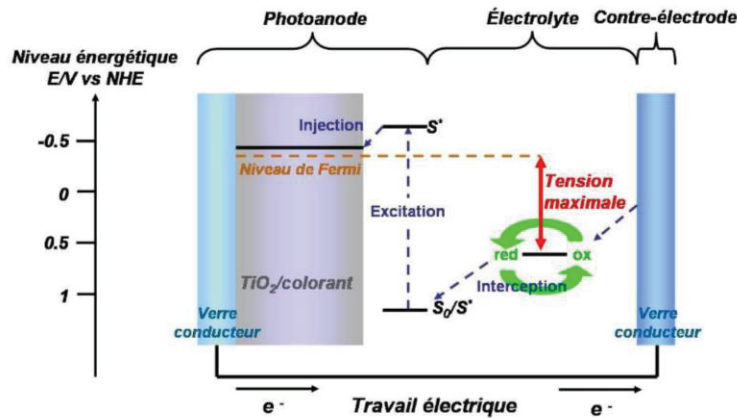


Figure II.15. a) Architecture intégrant des cellules solaires à colorant afin de fournir un apport secondaire en énergie propre b) DSSC semi-flexible et transparente c) Utilisation de DSSC sur un système portable

Une représentation schématique du fonctionnement d'une DSSC est exposée figure II.16. Une cellule solaire est tout d'abord constituée d'un film poreux d'oxyde semi-conducteur comme le dioxyde de titane, dont on utilise la capacité à collecter et transférer des électrons *via* sa bande de conduction (BC). Cependant, le dioxyde de titane n'absorbe qu'une faible partie du spectre solaire (dans l'UV soit 3 à 4 % de l'énergie totale du rayonnement).

L'idée est donc d'utiliser un colorant qui va se charger de l'absorption sur une gamme de longueurs d'onde plus large et en particulier dans le visible. L'intérêt des DSSC est que l'absorption des photons est réalisée par le colorant tandis que le dioxyde de titane permet la séparation de charges ; les deux processus sont donc réalisés par deux différents éléments du système simultanément.

Figure II.16. Schéma de fonctionnement d'une DSSC⁶⁹

En absorbant un photon incident, un électron de la molécule de colorant est excité puis injecté dans la BC du semi-conducteur et le colorant s'en trouve oxydé. L'électron est alors transféré vers le verre conducteur sur lequel est déposé le film de TiO_2 et traverse le circuit électrique jusqu'à la contre-électrode. Il permet la réduction de l'électrolyte, qui peut lui-même réduire le colorant pour le régénérer et ainsi fermer le circuit. La régénération du colorant par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte évite que le colorant oxydé recapture des électrons de la BC du TiO_2 .⁵ Finalement, le voltage photogénéré correspond à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi du semi-conducteur et le potentiel redox de l'électrolyte.

A chacune des étapes décrites figure II.16 peuvent être associées des réactions parasites, nommées recombinaisons : la relaxation d'un électron de la LUMO du colorant à la HOMO, la recombinaison d'un électron promu dans la BC du semi-conducteur avec le colorant et enfin la recapture de l'électron dans la BC avec le médiateur redox.

Il apparaît donc pertinent d'utiliser des nanoparticules d'anatase de morphologies différentes. En effet, il est nécessaire d'exposer une surface spécifique importante pour permettre une adsorption maximale du colorant. Celle-ci dépendra également de la nature des faces exposées et la texturation du film de particules qui sera différente selon la morphologie modèle utilisé. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les propriétés d'adsorption du colorant dépendront elles-mêmes fortement de l'échantillon. L'injection de l'électron de la HOMO du colorant au TiO_2 dépendra notamment de la nature de leur interaction. Le transport de l'électron jusqu'au verre conducteur va dépendre de la nature du film donc des particules utilisées. Enfin, l'interaction entre le verre conducteur et le TiO_2 déterminera l'efficacité du transfert électronique.

Le contrôle morphologique des particules synthétisées au chapitre 1 permettra donc non seulement d'observer l'influence de ce contrôle sur l'activité dans les DSSC mais peut-être de mieux connaître leur réactivité. Ceci étant, comme pour la photocatalyse, les paramètres pouvant régir l'efficacité de la cellule sont nombreux. Les principaux sont le semi-conducteur utilisé (soit la photo-anode si l'on ajoute le verre conducteur sur lequel il est déposé), le colorant, l'électrolyte et la contre-électrode. Nous allons décrire les paramètres utilisés dans la littérature pour définir ceux que l'on va utiliser pour étudier l'influence de la structure et de la morphologie des particules d'anatase en DSSC.

1.1. b. Choix des paramètres expérimentaux

Le dioxyde de titane, et plus particulièrement l'anatase, est le semi-conducteur le plus courant pour les DSSC grâce à sa capacité à séparer efficacement les porteurs de charge, à sa bonne affinité pour les colorants utilisés ainsi qu'à son faible coût comme abondamment décrit dans la littérature.⁴ Le principal inconvénient du dioxyde de titane est sa grande stabilité chimique (ce qui fait d'ailleurs qu'il est utilisé si souvent pour la photolyse) et thermique.² Ainsi, la texturation du film est difficile et l'étape de recuit demande une température élevée (500 °C),⁶⁷ ce qui demande de trouver un compromis entre traitement thermique efficace et flexibilité des cellules. C'est pourquoi un effort de recherche est réalisé sur d'autres semi-conducteurs⁷⁰, notamment le ZnO.⁷¹ L'avantage de l'oxyde de zinc est qu'il allie un gap de l'ordre de 3,3 eV avec une mobilité électronique plus grande que TiO₂.⁷² Cela demande d'adapter les composants de la DSSC pour obtenir un rendement au moins équivalent.^{71,73} Le dioxyde de titane reste la référence pour les cellules solaires à colorant et c'est pourquoi nous avons choisi de réaliser cette étude avec les morphologies modèles d'anatase pour en évaluer l'efficacité. Classiquement, pour les DSSC non flexibles, le TiO₂ est déposé sur un verre sur lequel est déposé un oxyde conducteur et transparent, comme le FTO (*Fluoride doped Tin Oxide*), moins coûteux que l'ITO (*Indium Tin Oxide*).⁷⁴

Le colorant doit obéir à de nombreux critères pour l'élaboration d'une cellule solaire performante.

- Il doit absorber la lumière dans le visible de façon efficace. Il est possible d'utiliser un mélange de colorants pour couvrir une gamme de longueurs d'onde plus large.
- La position énergétique de ses orbitales frontières doit permettre les transferts de charge définis dans la figure III.2.
- Il doit présenter une bonne stabilité chimique.
- Il doit s'adsorber efficacement sur le TiO₂.

Les colorants organiques^{75,76}, comme les porphyrines par exemple,⁷⁷ et les colorants organométalliques⁷⁸⁻⁸⁰ sont les trois principales familles auxquelles appartiennent les molécules présentant ces critères. Les colorants les plus utilisés sont les complexes organométalliques à base de ruthénium avec des ligands type bipyridine. Dans ce cas-là, l'absorption d'un photon par le complexe cause le transfert d'un électron du Ru^{II} vers l'un des ligands. Ces ligands présentant deux groupements carboxylates et deux groupements acides carboxyliques permettent une bonne adsorption sur TiO₂, l'électron est ensuite transféré au semi-conducteur. Parmi des centaines de molécules évaluées présentant ces caractéristiques, le colorant N719 est souvent utilisé dans la littérature du fait de sa stabilité chimique (Fig II.17.).⁸¹

L'électrolyte contient un médiateur redox dont le potentiel doit être au-delà de la HOMO du colorant et doit présenter une mobilité dans l'électrolyte importante et être facilement régénéré à la contre-électrode. Le choix de l'électrolyte va également être dépendant de celui du semi-conducteur et du colorant.⁸² Les électrolytes utilisant le couple redox I⁻/I₃⁻ sont le plus souvent utilisés dans le cas du TiO₂ et nous l'emploierons avec une concentration judicieusement choisie en s'appuyant sur les données de la littérature. Enfin, le solvant va influencer les performances (et la durée de vie) de la cellule en jouant sur la densité de courant, la viscosité, la tension maximale que l'on peut obtenir. *Pauporté et al.* utilisent un mélange acétonitrile/valéronitrile comme solvant, permettant un excellent compromis.⁸³

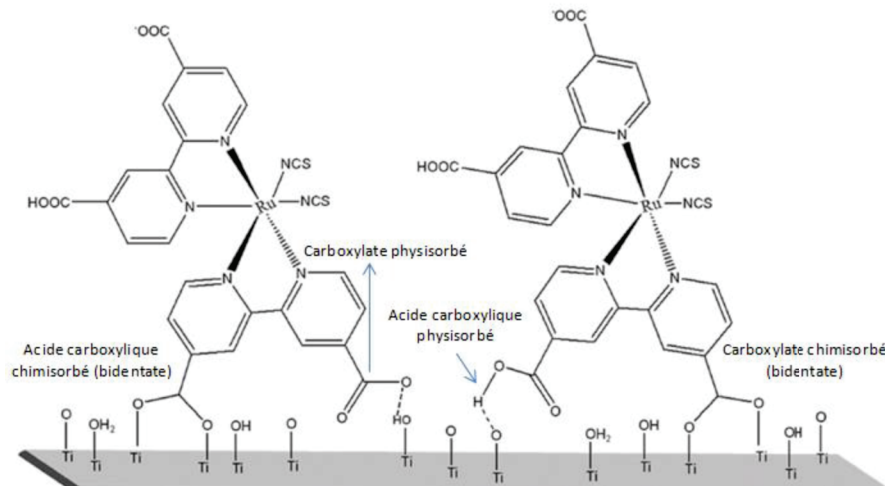


Fig. II.17. Schéma de deux modes d'adsorption possibles du N719 sur une surface de dioxyde de titane.⁸¹

La contre-électrode, à laquelle se produit la réduction du médiateur redox, est constituée dans une grande majorité des cas d'une couche mince de platine (catalysant cette réduction) déposée sur un verre transparent conducteur. Devant le coût et la fragilité de telles contre-électrodes, des polymères conducteurs ou du noir de carbone sont également utilisés dans la littérature, avec des performances amoindries cependant.⁸⁴

Discuter de l'influence de la morphologie sur l'efficacité des DSSC nécessite d'introduire les grandeurs physiques et outils mathématiques dont nous nous servons.

1.2. Caractérisations des DSSC

1.2. a. Caractéristique courant-tension (I-V)

Différentes grandeurs physiques sont utilisées de façon standard pour caractériser l'efficacité d'une cellule solaire. Les premières mesures sont les caractérisations courant-tension lors de l'irradiation sous lumière solaire de la cellule. Ainsi, en traçant leur caractéristique I-V on définit les paramètres qui vont nous permettre de comparer les cellules solaires entre elles (Fig II.18). Les mesures sont réalisées à 25 °C.

- Le photocourant de court-circuit I_{sc} est l'intensité que l'on mesure pour une tension nulle. Souvent, la densité de courant J_{sc} est utilisée. J_{sc} est égal au courant de court-circuit divisé par la surface exposée par la cellule.
- La phototension de circuit ouvert V_{oc} est la tension que l'on mesure pour une intensité nulle.
- La puissance de fonctionnement P_{max} est la puissance maximale obtenue par lecture du maximum de la courbe $P=i*V$ et correspondant aux coordonnées que l'on nomme I_{opt} et V_{opt} (qui ne sont pas les *maxima* respectifs du photocourant et de la phototension).
- Le facteur de forme *ff* (*fill factor*) définie comme

$$ff = \frac{I_{opt}V_{opt}}{I_{sc}V_{oc}}$$

Il traduit l'écart entre la puissance maximale que la cellule délivre et la puissance idéale qui correspondrait à $P_{\text{idéale}} = I_{\text{sc}}V_{\text{oc}}$. Il mesure ainsi, en traduisant l'écart entre la caractéristique I-V et une caractéristique idéale ($P_{\text{idéale}}$ serait trouvée à partir des coordonnées du point B de la Fig III.4.), la qualité de la cellule, pouvant être considérée bonne pour $ff > 0,7$.

- Le rendement η correspond à l'efficacité de la cellule pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Il est défini comme le rapport entre la puissance idéale et la puissance d'irradiation incidente P_{inc} .

$$\eta = \frac{P_{\text{idéale}}}{P_{\text{inc}}} = \frac{I_{\text{sc}}V_{\text{oc}}}{P_{\text{inc}}} ff$$

Les conditions d'éclairement des cellules sont normalisées. La densité de puissance de l'irradiation émise par le simulateur solaire est de 1000 W.m^{-2} (Air Mass 1,5).

D'autres grandeurs sont mesurées parfois en plus de celles-ci (le rendement quantique par exemple) mais n'ont pas été utilisées pour notre étude. Ces caractéristiques sont donc reportées pour les morphologies modèles d'anatase pour discuter de l'influence du contrôle morphologique sur l'efficacité des DSSC. Des compléments seront apportés notamment sur d'autres morphologies que celles retenues pour la publication.

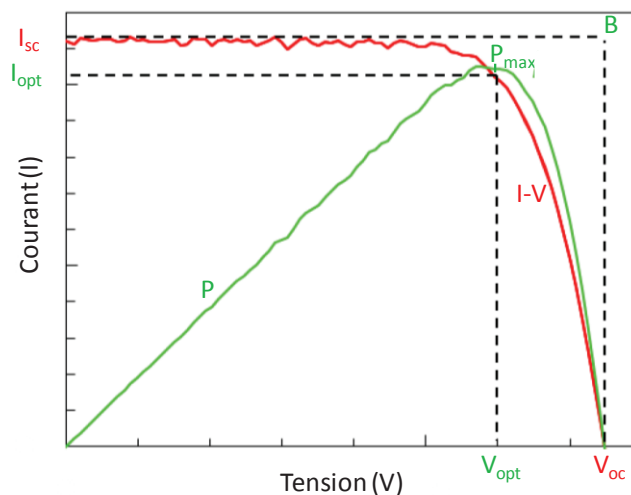


Figure II.18. Caractéristique I-V d'une cellule (rouge) et puissance de la cellule (vert)

1.2.b. Spectroscopie d'impédance

Les processus limitant l'efficacité des DSSC sont principalement des phénomènes de recombinaison des porteurs de charge. En effet, un électron promu dans la BC du TiO_2 peut se recombiner avec le colorant dans son état excité ou avec l'électrolyte.

La spectroscopie d'impédance est une technique qui va permettre de connaître ces phénomènes de recombinaisons ainsi que les propriétés de transport et de temps de vie des électrons. On impose à la cellule une tension de la forme $V(\omega, t) = V + V_0 \cos(\omega t)$ avec $\omega = 2\pi f$, pour une fréquence variant du dixième de Hz au MHz. La réponse de la cellule est alors un courant continu superposé à un courant sinusoïdal, déphasé de φ par rapport au potentiel appliqué.

L'impédance complexe est défini par la loi d'Ohm comme le rapport de la tension sur l'intensité et s'écrit donc $Z(\omega) = V(\omega)/i(\omega) = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)}$. En notant Z_i la partie imaginaire et Z_r la partie réelle de l'impédance complexe, on peut alors représenter le module $|Z| = (Z_i^2 + Z_r^2)^{1/2}$ et $\varphi = \arctan(-Z_i/Z_r)$ le déphasage pour obtenir le diagramme de Bode.

Il est également possible de tracer $-Z_i$ en fonction de Z_r pour obtenir un diagramme de Nyquist. A l'aide de ce diagramme, il est possible de tirer de nombreuses informations sur la diffusion ou les temps de vie et de transfert des électrons. Nous allons prendre un cas simple pour montrer quelles informations on peut tirer d'un tel diagramme.⁸⁵

Le circuit représenté dans la figure II.19.a correspond à un bon modèle pour le couple électrolyte/contre-électrode.⁸⁶

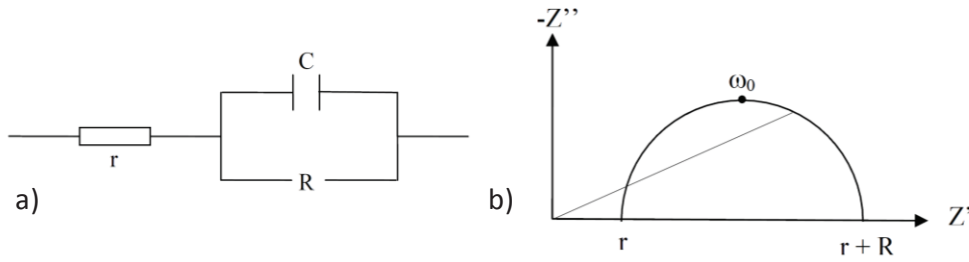


Figure II.19. a) Circuit simple équivalent à une interface entre électrolyte et électrode b) Diagramme de Nyquist correspondant

L'impédance équivalente au circuit représenté figure III.5. vaut :

$$Z(\omega) = r + \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

soit, si l'on fait apparaître partie réelle Z' et partie imaginaire Z'' de l'impédance :

$$Z(\omega) = \left[r + \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \right] - j \left[\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \right] = Z_r(\omega) - j Z_i(\omega)$$

Ainsi, si l'on développe $\left[(Z_r - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + Z_i^2$ à partir de cette dernière équation, on obtient $\left(\frac{R}{2} \right)^2$: ce qui correspond, si l'on trace la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, à l'équation d'un cercle de rayon $R/2$ centré à $(r + R/2)$ sur l'axe réel (Fig II.19.b).

De plus, le maximum d'amplitude de Z_i va alors être $R/2$ atteint pour $\omega_0 = \frac{1}{RC}$ et l'axe réel coupe en r à haute fréquence.

Ainsi, en traçant les diagrammes de Nyquist pour les systèmes électrochimiques testés, il est possible de remonter aux valeurs des capacités et résistances avec lequel on affine la courbe et ainsi de proposer un modèle et de comparer ces valeurs pour chacune des cellules testées.

Dans notre cas, les diagrammes de Nyquist vont être composés en réalité de deux demi-cercles correspondant en haute fréquence à la régénération de l'électrolyte à la contre-électrode et à basse fréquence de la diffusion et recombinaison des électrons dans le TiO_2 . Il peut arriver pour un électrolyte visqueux d'observer un troisième demi-cercle lié à la diffusion du médiateur dans cet électrolyte. Nous ne l'avons pas observé pour l'électrolyte choisi.

Cependant, pour rendre compte de la totalité des éléments et interfaces du système, le circuit équivalent est bien sûr nettement plus complexe. *Pauporté et al.* utilisent le modèle reporté dans la figure II.20 et repris dans la publication suivante.

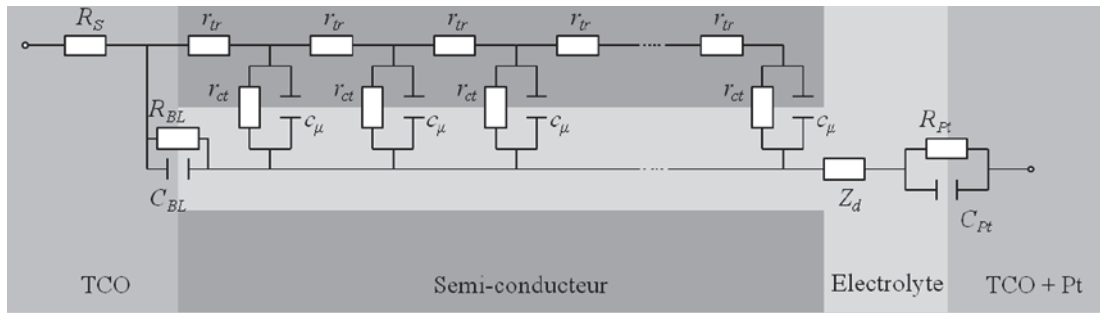


Figure II.20. Circuit équivalent complet d'une DSSC

La résistance R_S correspond aux contacts électriques de la cellule (pince, alliage, verre conducteur). Ensuite, un couple résistance/capacité représente chaque interface électrolyte/électrode. Le circuit central correspond au transport électronique dans le semi-conducteur et les recombinaisons aux interfaces électrolyte/ TiO_2 . Finalement, une impédance Z_d modélise la diffusion du médiateur redox dans l'électrolyte.

Ainsi, les diagrammes présentés sur le modèle simple appliqués à ce circuit équivalent permettent d'extraire entre autres le temps de vie des électrons dans la photo-électrode τ_n , le temps de transfert τ_d , le coefficient de diffusion des électrons dans le TiO_2 D_{eff} et la conductivité du film σ_n . Ces grandeurs pourront donc être comparées en fonction de la morphologie des nanoparticules d'anatase utilisées.

2. Résultats obtenus en DSSC

Afin de réaliser cette étude dans le cadre du projet *Hybrid-PV* financé par *CNano-IDF*, nous avons collaboré avec Constance Magne et Thierry Pauporté du Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisations pour l'Energie (LECIME) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech). Grâce à leur expertise dans le domaine des DSSC ainsi que dans un cadre de recherche sur l'analyse et compréhension des mécanismes aux interfaces des semi-conducteurs dans les cellules, nous avons pu réaliser une étude complète reportée dans la publication suivante.

2.1. Contexte de la publication 3

Une grande partie des études de cellules solaires à colorant basées sur le dioxyde de titane sont réalisées sur la structure anatase. En effet, la largeur de son gap et la possibilité d'obtenir une V_{oc} et un niveau énergétique de Fermi plus élevé que pour les autres structures en fait un candidat privilégié.⁸⁷

Pourtant le rutile présente l'avantage d'un indice de réfraction plus grand et donc une capacité à diffuser la lumière incidente plus grande, ce qui est de première importance dans les DSSC.⁸⁸ La littérature reporte une activité presque équivalente à l'anatase pour la structure rutile.⁸⁹⁻⁹²

Cependant, la quantité de colorant adsorbée sur le semi-conducteur est plus faible pour le rutile. L'adsorption du colorant pourrait être facilitée par un contrôle plus fin de la taille et la morphologie, notamment pour obtenir des cristallites de rutile d'environ 20 nm, taille définie parfois comme optimale.^{4,68}

Quant à la structure brookite, obtenue plus difficilement pure en laboratoire, elle a été beaucoup moins étudiée dans les DSSC, malgré une activité prometteuse pour certains dispositifs décrits dans la littérature.^{83,93,94}

Ainsi, l'un des premiers objectifs de cette publication est de comparer l'activité en DSSC des trois structures avec des synthèses de chimie sol-gel permettant l'obtention de particules de taille proche. Nous avons réalisé la synthèse de deux échantillons de brookite en nous inspirant des travaux de *Koelch et al.*^{94,95} (thèse effectuée précédemment au LCMCP) pour obtenir des particules de brookite de 10 à 20 nm. Les particules de rutile ont été synthétisées par Gilles Lancel, stagiaire que nous avons encadré au laboratoire (2^e année de Chimie ParisTech). L'ensemble des protocoles sont reportés dans cette publication.

Un second objectif est de comparer les activités des morphologies modèles d'anatase. De nombreuses équipes ont récemment essayé de comprendre comment la modification de la morphologie des particules (anatase et rutile essentiellement) permet une meilleure activité en DSSC.⁹⁶⁻¹⁰² En effet, la morphologie devrait à la fois jouer un rôle sur l'adsorption du colorant, sur le transport électronique et sur les recombinaisons limitant l'efficacité de la DSSC.^{96,98,103} *Wu&al.* ont par exemple montré que des particules d'anatase allongées de même diamètre que des particules sphériques présentaient une meilleure activité. Les auteurs attribuent ce gain à la morphologie de la particule (notamment au nombre de coins et arêtes plus grand pour les particules sphériques, favorisant les recombinaisons) ainsi qu'à une chute ohmique plus grande pour les particules sphériques.⁹⁸ A nouveau, la compréhension des différences de réactivité reste limitée, et ce encore davantage pour les DSSC que la photocatalyse du fait du plus grand nombre de paramètres influençant l'efficacité d'une cellule solaire à colorant. En effet, même avec des mesures normalisées, la conception des électrodes reste variable d'une étude à l'autre et rend complexe les comparaisons entre publications.

La question de la référence est importante. En effet, dans beaucoup de publications, aucune référence n'est mentionnée et rend difficile une étude comparative avec la littérature.^{97-100,102} D'autres choisissent le P25 d'Evonik®.^{101,104} Cette référence apparaît surprenante car, si en photocatalyse le P25 a montré une activité très supérieure à l'essentiel des échantillons, ce n'est pas le cas en DSSC.⁶⁸ Nous avons donc choisi d'utiliser des particules synthétisées selon le protocole décrit par *Grätzel&al.* d'anatase pure qui permettent une comparaison plus facile et plus pertinente.⁶⁷

Des synthèses à deux étapes pour des synthèses type ARods ont été testées dans la littérature¹⁰⁴ ainsi que d'autres types de particules très anisotropes comme les nanotubes.^{97,99,100} Cet échantillon n'apparaît pas dans la publication suivante mais nous reportons à la suite de celle-ci des résultats complémentaires obtenus. *Lee&al.* ont montré notamment qu'augmenter l'anisotropie des particules pouvait augmenter le temps de vie des électrons.¹⁰⁴

2.2. Publication 3. ***Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties***

Avertissement : Les mesures de gaps optiques réalisées dans cette publication ont été faites par Constance Magne en collaboration avec l'Université Technique de Moldavie. Elles ne correspondent pas aux résultats obtenus au LCMCP décrits dans ce manuscrit, et n'ont pas été obtenues en suivant le protocole reporté dans les autres publications. L'étude DFT qui complète cet article a été faite par Constance Magne et Dr. Frédéric Labat et ne sera pas discutée plus en avant de ce qui est rapporté dans la publication.

Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties

C. Magne,^{a,b} F. Dufour,^{c,d,e} F. Labat,^a G. Lancel,^{a,e}
O. Durupthy,^{c,d,e} S. Cassaignon,^{c,d,e} Th. Pauporte^{a*}

^a Chimie ParisTech, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie, LECIME, UMR-CNRS 7575

^b Saint-Gobain Recherche, 93303 Aubervilliers

^c UPMC Univ Paris 06, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France

^d CNRS, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France

^e Collège de France, Chaire de Matériaux Hybrides, UMR 7574, Collège de France

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 232 (2012) 22– 31

Published Online: January, 31 2012

Abstract

We present a joined experimental and theoretical investigation of the TiO₂ polymorphism effects on dye sensitized solar cells (DSSCs) photovoltaic properties. TiO₂ nanoparticles of pure anatase, pure rutile and pure brookite stabilized phases with various sizes have been prepared by solution sol–gel approaches in order to evaluate their properties in photovoltaic devices. For a valuable comparison, these various nanoparticles have been used to construct identical solar cells. Their properties have been thoroughly estimated and analysed by J–V curves and impedance spectroscopy measurements along with first-principles calculations based on the density functional theory (DFT) under the B3LYP approximation. In the light of DFT calculations, the open circuit voltage (V_{oc}) behavior of the solar cells is mainly explained by the dependency of the bottom of the conduction band position on the TiO₂ phase. Quantifications of electron lifetimes, transfer times, diffusion coefficients (D_{eff}) in the various polymorph TiO₂ photoanodes are also of particular importance for explaining the photovoltaic properties of the different DSSCs. We have notably found a conductivity and D_{eff} order being rutile < brookite < anatase. The comparison of anatase and brookite based-cells shows that the latter phase is very interesting for the considered application.

Introduction

Dye-sensitized nanocrystalline metal oxide solar cells (DSSCs) have attracted great attention in the last decade from both fundamental and applied point of views.^[1–7] Due to their simple fabrication and potential low production costs they can be regarded as attractive photovoltaic devices for mass production^[2,3]. TiO₂-based DSSCs can reach an overall conversion efficiency above 11%.^[6,7] The wide bandgap oxide semiconductor (SC) is an important component of the cell since it acts both as the recipient of electrons injected from the photoexcited dye and as an electron transfer pathway from the dye to the front contact of the sensitized electrode.^[8,9] Moreover, the oxide must be perfectly covered by a monolayer of dye in order to restrain the recombination reaction between the electrons in the oxide conduction band (CB) and triiodide in solution which limits the overall conversion efficiency of the cells. Therefore, oxide properties strongly influence the cell photovoltage, the fill factor and the quantum conversion efficiency which is determined by the light harvesting efficiency, the quantum yield of electron injection and the collection of the injected electron at the front contact.

Due to this key role, the cell performances are highly dependent on the phase, the shape and the size of the oxide particles.^[8–10]

Three main different crystallographic phases of TiO_2 , namely anatase, rutile and brookite, can be stabilized at the nanoscale.^[11–14] Most of the DSSC investigations have focused on anatase particles prepared by hydrothermal synthesis.^[15] Rutile has been described as giving less efficient solar cells.^[8,16,17] Identical open circuit voltages (V_{oc}) have been reported by *Park et al.* for anatase and rutile solar cells with lower performances of rutile due to a lower dye loading and a slower electron transport.^[8] However, rutile particles used in DSSCs are often significantly bigger than the anatase reference and, to our knowledge, no nanoparticles of rutile with dimensions in the 20 nm range have been compared to anatase and brookite. Up to now, interest in the brookite phase has been very scarce because it is the most difficult phase to prepare in the laboratory.^[18–21] *Koelsch et al.* have found a rather high open circuit potential of brookite-based cells compared to the other phases.^[18] *Yanagida et al.*^[20] reported an efficiency of 4.1% with a commercial powder which was a mixture of 75% brookite and 25% anatase and not pure brookite. We can also note that DSSCs based on the monoclinic $\text{TiO}_2(\text{B})$ phase stabilized by phosphorous have been investigated recently, however their conversion efficiencies were low.^[22]

It is well-known that the DSSC performances depend on the oxide synthesis method used, on the laboratory and even on the operator. Therefore, a comparative study using data extracted from the literature is not relevant. Moreover, brookite is a very poorly documented phase for DSSC application. In the present work we have performed an extensive study of the three main TiO_2 phases (anatase, rutile and brookite) with various particle sizes for DSSC. The investigation has been carried out both at the experimental and theoretical levels. For the sake of a valuable comparison, the three phases have been produced by similar synthesis techniques performed at rather low temperature in solution. In the case of anatase, various nanoparticle sizes have been synthesized and their performances in DSSCs have been compared. Additionally, they have been compared to anatase nanoparticles obtained at higher temperature by a classical hydrothermal technique in autoclave.^[15] The cell characteristics have been measured and interpreted in the light of the measured dye loading, electron lifetime and transfer time in the photoanode, layer conductivity and also with the help of periodic hybrid density functional theory calculations^[23] done on selected TiO_2 polymorph slabs.^[24]

Experimental

TiO_2 nanoparticle synthesis and characterizations

Table 1

List of the investigated films with the morphological characteristics of the building TiO_2 particles, the bandgap and dye loading of the layers.

Film	Phase	Mean size (nm)	Particle shape	Bandgap (eV)	Dye loading without TiCl_4 treatment (mol L^{-1})	Dye loading with TiCl_4 treatment (mol L^{-1})
AREF	Anatase	17	Spheres	3.18	0.124	0.130
A3		16	Cubes	3.14	0.084	0.087
A1		9×16	Octahedrons	3.05	0.062	
A2		7×14	Octahedrons	3.01	0.027	
R1	Rutile	15×5	Rods	3.05	0.043	
R2		100×15	Rods	3.06	0.063	0.080
B1	Brookite	13	Isotropic	3.39	0.066	0.076
B2		17×10	Rice-shaped	3.36	0.064	0.073

The investigated TiO_2 nanoparticles with different structures are listed in Table 1. The reference anatase particles, noted AREF, were obtained from titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)

precursor, according to the procedure described in detail by *Ito et al.*^[15] The Ti final concentration was 0.54 mol.L⁻¹. The particles were prepared in an autoclave at 220 °C for 12 h. The anatase particles A1 were synthesized according to the protocol described by *Dufour et al.*^[25] The pH of a solution of TiCl₄ in 3 mol.L⁻¹ HCl was adjusted to 6 and the titanium load to 0.1 mol.L⁻¹. Nanoparticles were synthesized by hydrothermal treatment of the suspension at 170 °C in a microwave oven for 2 h. Anatase particles A2 were synthesized according to the protocol described by *Durupthy et al.*^[26] A suspension was prepared by mixing TiCl₄ in a 3 mol.L⁻¹ HCl solution and glutamic acid (molar ratio 2:1). The pH was set to 4 and the Ti concentration to 0.15 mol.L⁻¹. Then the solution was aged at 95 °C for 2 days. Anatase particles A3 were synthesized according to a protocol described by *Sugimoto et al.*^[27] A solution of Ti⁴⁺ was obtained by mixing a stock solution (titanium isopropoxide with triethanolamine (molar ratio 1:2)) and an oleic acid solution (molar ratio 1:5) at pH 10.5, the final concentration of Ti(IV) being 0.1 mol.L⁻¹. A gel was formed by aging the solution 24 h at 100 °C. Then, the gel was transferred into an autoclave and aged at 140 °C for 3 days.

The R1 nanoparticles of rutile were synthesized by precipitation of TiCl₃ in deionized water. The pH of the Ti³⁺ solution was adjusted to 4 and the Ti concentration to 0.15 mol.L⁻¹. The solution was then heated at 60 °C in an oven for 24 h.^[28] The R2 rutile particles were obtained by refluxing a 0.15 mol.L⁻¹ solution of TiCl₄ in a 1 mol.L⁻¹ HCl solution for 24 h.

Two types of brookite nanoparticles, hereafter noted B1 and B2, were prepared. The brookite particles B1 were synthesized by addition of pure TiCl₄ in a 3 mol.L⁻¹ HCl solution to form a colorless solution with a Ti concentration of 0.15 mol.L⁻¹.^[9] The solution was heated and aged at 95 °C over 3 days and was then peptized to eliminate the rutile phase. The brookite particles B2 were obtained by co-hydrolysis of the aqueous precursors TiCl₃ and TiCl₄ with a total Ti concentration of 0.04 mol.L⁻¹.^[29] The pH of an equimolar solution of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ was adjusted to 4.5 and the suspension was aged one week at 60 °C.

The particle shapes were determined from transmission electron images obtained with a Tecnai spirit G2 apparatus operated at 120 kV. Samples were prepared by evaporating very dilute particle suspensions onto carbon-coated grids. The obtained nanoparticles were analyzed in terms of crystalline composition with a X-ray diffractometer Brucker D8 operating in the Bragg Brentano reflection mode equipped with a nickel filter to select the Cu K α radiation. The used references for the three structures were the JCPDS files 00- 021-1272 for anatase, 00-021-1276 for rutile and 04-007-0758 for brookite.

TiO₂ film preparation and characterizations

The TiO₂ nanoparticle films were prepared according to the procedure described elsewhere.^[21] A viscous paste was created by mixing the TiO₂ nanoparticles and ethylcellulose. The paste was spread onto a clean Fluoride doped tin oxide (FTO) coated glass substrates (TEC10, Pilkington) by doctor blade and sintered at 500 °C. The effect of a final TiCl₄ treatment consisting in immersing the TiO₂ films in a 40 mmol.L⁻¹ TiCl₄ solution at 70 °C for 30 min and annealing again at 500 °C was investigated.

The film morphologies were examined with a high resolution Ultra 55 Zeiss FEG scanning electron microscope (SEM) at an acceleration voltage of 10 kV. The film thicknesses were measured with a Dektak 6 M stylus profiler. The film structures were characterized with a X-ray diffractometer Siemens D5000 operated at 40 kV and 45 mA using the Cu K α radiation with $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ and a

rotating sample holder. The micro-Raman spectra of the films were measured using a Horiba Jobin-Yvon LabRam IR system in a backscattering configuration. The 632.8 nm line of a He-Ne laser was used for off-resonance excitation with less than 4 mW power at the sample. The optical film properties (total transmission and total reflection) were recorded with a Carry 5000 UV-vis-NIR spectrophotometer equipped with an integrating sphere.

Solar cell preparation and characterizations

The layers were sensitized by immersion upon cooling in 0.5 mmol.L⁻¹ N719 dye in a mixture of acetonitrile and tert-butanol (1:1) in the dark at room temperature for 24 h. The dye loading was determined by spectrophotometry, after complete dye desorption in a 0.1 mol.L⁻¹ KOH solution. For the counter electrode preparation, FTO glass substrates (TEC7, Pilkington) were cleaned by ultrasound in acetone and ethanol for 5 min. Then they were treated in a furnace for 30 min at 450 °C to remove organic contaminants. The Pt catalyst was deposited onto the FTO glass by coating with a drop of H₂PtCl₆ solution (6 mg Pt in 1 mL ethanol) subsequently heated at 385 °C for 30 min. The electrolyte employed was a solution of 0.6 mol.L⁻¹ 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (MPII), 0.1 mol.L⁻¹ LiI, 0.05 mol.L⁻¹ I₂, 0.10 mol.L⁻¹ guanidinium thiocyanate and 0.5 mol.L⁻¹ 4-tert-butylpyridine in a mixture of acetonitrile and valeronitrile (85/15 volume ratio).

The dye-covered TiO₂ electrode and Pt-counter electrode were assembled as a sandwich type cell. A drop of the electrolyte was introduced between the electrodes by capillarity. The illuminated part of the cell corresponded to the aperture area of the black mask with a diameter of 4 mm. The device was illuminated with a solar simulator (Abet Technology Sun 2000) equipped with an AM 1.5 global air mass filter. The power density was calibrated at 100 mW.cm⁻² by using a silicon solar cell reference. The J-V curves were recorded by a Keithley 2400 digital sourcemeter, using a 0.01 V.s⁻¹ voltage sweep rate. The impedance spectra were measured at the open circuit voltage under 1 sun AM 1.5 illumination by a Solartron FRA1255 coupled with a PAR283 potentiostat. The AC signal was 10 mV and the frequency range was 100 kHz to 0.1 Hz.

DFT modelling

All calculations were carried out with the CRYSTAL code³⁰, which allows to self-consistently solve both the Hartree-Fock (HF) and the Kohn-Sham (KS) equations as well as to use global hybrid schemes, such as B3LYP and PBE0, using all electron Gaussian-type functions basis set through the standard LCAO approach. For oxygen and titanium, 8-411G* and 86-411G(d3) basis sets were chosen, since they have already been successfully applied to describe various properties of both bulk and surfaces of TiO₂²³. Throughout, the highly popular B3LYP global hybrid functional³¹ was considered, since it offers a good compromise for the description of various properties of inorganic materials such as TiO₂³². Modeling of surfaces was performed using slabs, that are thick slices of material (consisting of several layers) delimited by two free ideal surfaces in vacuum, obtained by bulk truncation. To provide a reliable description of an ideal surface, slabs of sufficient thicknesses have to be considered so that geometric, energetic and electronic properties are converging with respect to the number of atomic layers. Slabs of different thicknesses have thus been relaxed, and convergence has been considered using the default values of four convergence criteria based on atomic forces and displacements³⁰. In addition, the irreducible Brillouin zones were sampled using (8×8×8) and (8×8×1) Monkhorst-Pack k-point mesh for the bulk and surface calculations, respectively.

Results and discussion

Dye-sensitized solar cells are usually fabricated using anatase nanoparticles for the porous layer preparation. TEM views of the anatase particles A1, A2, A3 and AREF are presented in Fig. 1a–d. The different average sizes were determined from XRD patterns and TEM observations. A1 particles had an elongated octahedral shape with a mean 9×16 nm size (Fig. 1a). A2 were elongated octahedral particles with a mean 7×14 nm size (Fig. 1b). A3 particles had a cubic shape with about 16 nm edge length (Fig. 1c). For the sake of comparison, spherical (truncated octahedron) anatase particles, prepared by the classical hydrothermal growth technique described by Ito et al.¹⁵ were also imaged. Their average size was about 17 nm as shown in Fig. 1d. The dominant family of planes in octahedral anatase crystallites is the $\{101\}$. A tomographic study of the cubic anatase particles and a previous study²⁶ have shown the presence of $\{001\}$ faces. The index of the lateral faces was unclear. The prepared rutile crystallites were elongated rods. The lateral planes of the rods are indexed to the $\{110\}$ family and are the most stable. The top planes are the $\{111\}$. Two types of rutile rods were synthesized at low temperature with an average size of $15 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ (R1) (Fig. 1e) and $15 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ (R2) (Fig. 1f). Brookite was the third investigated TiO_2 phase. Particles of two different mean sizes and shapes, 13 nm for B1 with an isotropic shape and $17 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ for B2 with a rice-like shape, were prepared at low temperature. They are imaged in Fig. 1g and h, respectively. For brookite, the dominant surface planes of the particles were difficult to determine in part because of their aggregation. The characteristics of the various investigated particles are summarized in Table 1.

The TiO_2 nanoparticles were used to prepare porous films by doctor-blade coupled with sol–gel techniques. Fig. 2 shows that after sintering, the surface aspect of the prepared layers depended on the oxide phase. The anatase (Fig. 2a and b) and the brookite (Fig. 2d and e) films were homogeneously porous and formed of well-dispersed particles. In the case of rutile, the films were composed of rod-shaped crystallites with a tendency to aggregate (Fig. 2c). The film structures were characterized by XRD (Fig. 3 and S1) and it was checked that the initial phase was unchanged upon electrode preparation and thermal processing. Anatase has a tetragonal structure and belongs to the space group $I4(1)/amd$ and rutile with a tetragonal structure belongs to the $P4(2)/mmn$ space group. Brookite has eight formula units in the orthorhombic cell (space group $Pbca$) (Table 2). The films were also investigated by Raman spectroscopy and the spectra are presented in Fig. 4 and Fig. S2 (SI). The anatase phase is characterized by six Raman active modes $A1g+2B1g+3Eg$ ³³, and most of them are observed for A1, A2, A3 and REF films. The rutile phase has the four Raman active modes $A1g+B1g+B2g+Eg$ ³³ and the Raman spectra of R1 and R2 films are typical of the rutile phase.³⁶ Raman active modes have been described for the brookite phase.^{34,35} The phase and purity of the prepared porous TiO_2 films were confirmed by the Raman measurements.

We have checked the suitability of the chosen computational protocol to model the three different polymorphs of TiO_2 which crystallographic structures are presented in Fig. S3 (supporting information). In Table 2, are gathered computed structural data for bulk anatase, rutile and brookite obtained with the method described in the experimental section. Since these materials have been extensively studied at the experimental level, well-assessed reference structural data are easily available and can be compared to the calculated parameters. Clearly, computed data are in line with available experimental ones. Errors obtained on the c lattice parameter for instance range between +0.51% for rutile, +2.70% for anatase and +0.66% for brookite. These values can be directly related to the difference of density of the three systems: anatase is almost 10% less dense than

rutile ($\rho^{\text{exp}} \text{ rutile} / \rho^{\text{exp}} \text{ anatase} = 1.096$) while brookite is more similar to rutile, with only 2.5% of density difference ($\rho^{\text{exp}} \text{ brookite} / \rho^{\text{exp}} \text{ rutile} = 1.025$). The largest errors are thus computed for anatase, in which the extra volume corresponds to empty regions which would probably require to somehow take into account dispersion effects in the calculation procedure for a more accurate

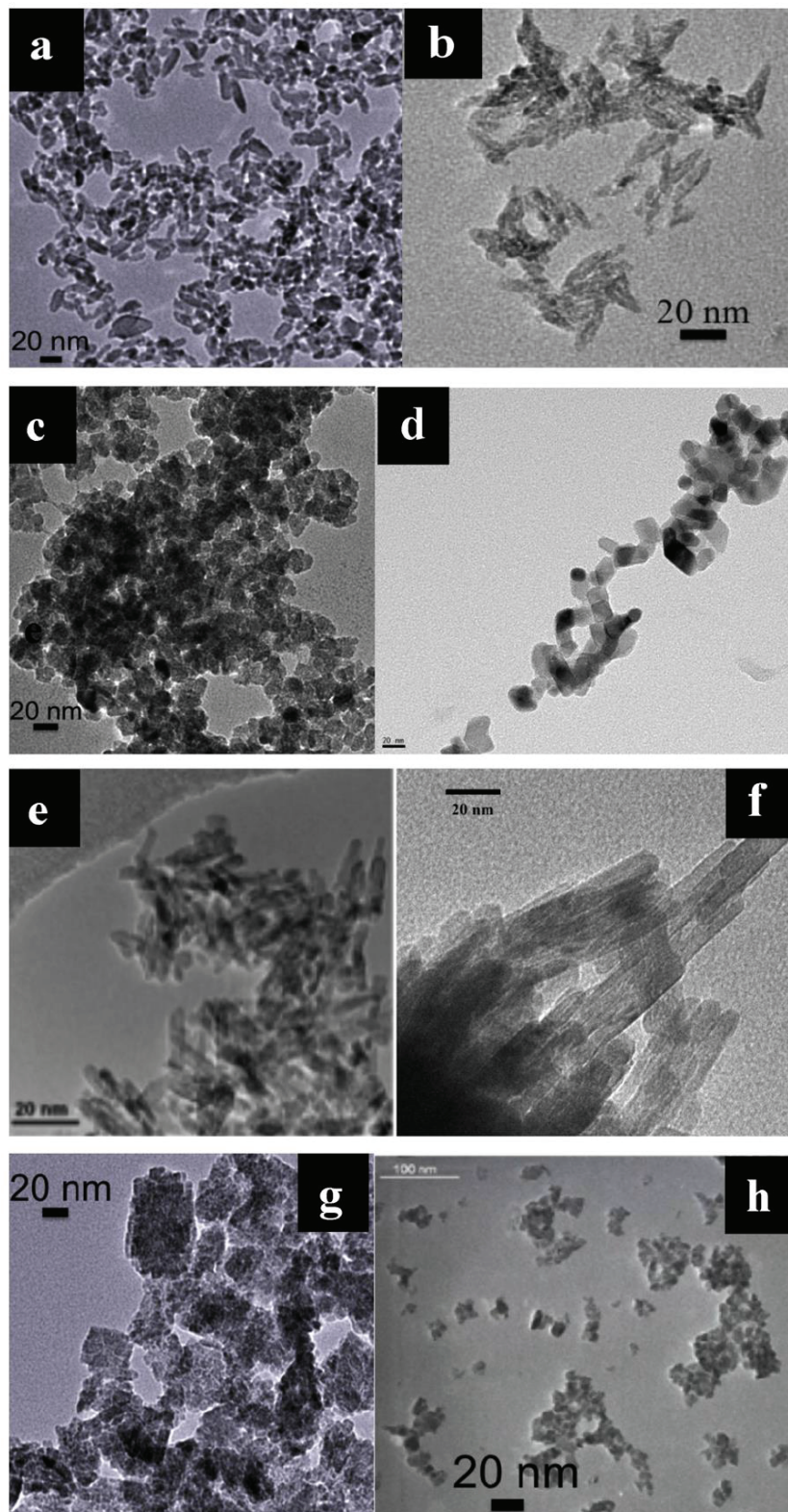


Fig. 1. TEM views and crystallite shapes of the investigated TiO_2 particles. Anatase phase: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) AREF, Rutile phase: (e) R1 and (f) R2. Brookite phase: (g) B1 and (h) B2. The scale bars are 20 nm.

modeling.³⁶ Since we are mainly interested in a comparative study of the three investigated polymorphs, the computational protocol described above can be considered to reproduce accurately experimental trends.

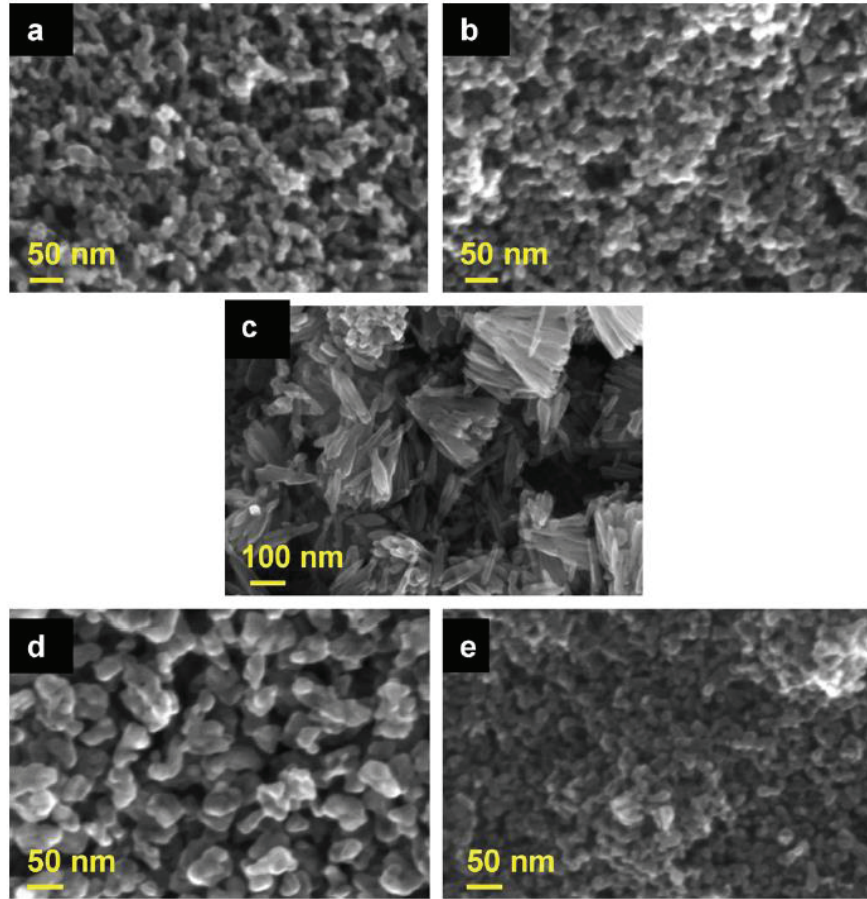


Fig. 2. SEM top views of TiO_2 films prepared with various polymorph TiO_2 particles: (a) AREF; (b) A3; (c) R2; (d) B1 and (e) B2.

Table 2

Optimized crystal lattice parameters (a , b , c in Å), oxygen sub-lattice position (u , fractional units) and computed band gaps (in eV) of the three TiO_2 bulk polymorphs obtained at the B3LYP level, and comparison with experimental data.

Space group	Phase					
	Anatase <i>I41/amd</i> tetragonal		Rutile <i>P42/mnm</i> tetragonal		Brookite <i>Pbca</i> orthorhombic	
	B3LYP	JCPDS 00-021-1272	B3LYP	JCPDS 00-021-1276	B3LYP	JCPDS 04-007-0758
a	3.788	3.785	4.637	4.593	9.265	9.174
b	3.788	3.785	4.637	4.593	5.505	5.449
c	9.770	9.514	2.974	2.959	5.172	5.138
u	0.204		0.307			
Transition	Indirect		Direct		Direct	
Gap	3.97	3.15 ^a	3.53	3.06 ^a	4.22	3.37 ^a

^a Mean value for films prepared in this study.

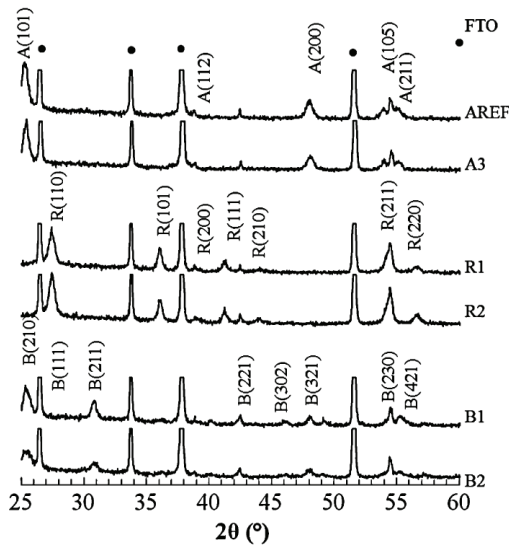


Fig. 3. XRD patterns of anatase, rutile and brookite TiO_2 nanoparticulate films. The FTO substrate reflections are marked by dark dots.

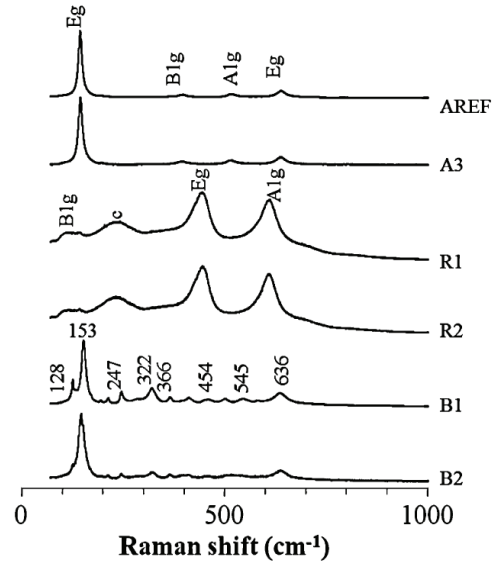


Fig. 4. Raman spectra of anatase, rutile and brookite films. The Y-axis is the Raman emission intensity. The strongest brookite modes are 153 cm^{-1} (A_{1g}), 247 cm^{-1} (A_{1g}), 322 cm^{-1} (B_{1g}), 366 cm^{-1} (B_{2g}) and 636 cm^{-1} (A_{1g}).

The optical properties of the porous layers were characterized at the experimental level by measuring their total optical transmission and total reflectance spectra. From these data, the absorbance (A) and the absorption coefficient (α) spectra were calculated (see Fig. S4 of the SI) and used to determine the bandgap, noted E_g , of the various TiO_2 films. The optical bandgap, E_g , is related to the absorption coefficient according to the relationship: $\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n$ (1) with C a constant and $n = 0.5$ for a direct transmission in the semiconductor and $n = 2$ for an indirect one. Rutile is known to be a direct semiconductor, whereas anatase is an indirect one.²³ The behavior of brookite is much less documented. The DFT calculations done for the present study have concluded to a direct transition at the gamma point as shown in Table 2 and Fig. S5, a result in line with previous theoretical works.^{37,38} The E_g experimental values have been measured from film optical spectra and are reported in Table 1. For anatase, they ranged from 3.01 to 3.18 eV with an indirect bandgap, about 3.05 eV was found for the direct E_g of rutile and 3.36–3.39 eV for the direct E_g of brookite.

The bandgap values of the bulk TiO_2 polymorphs have been calculated. For the anatase phase, the band structure in Fig. S5 indicates that the minimum energy gap between the top of the valence band (VB) at X and the bottom of the CB at Γ is indirect with a value of 3.97 eV. For the two other phases, the band structures indicate that the minimum energy gap between the VB and the CB is direct at Γ with a value at 3.53 eV for rutile and 4.22 eV for brookite. The computed band gap energies are overestimated compared to the experimental ones but follow the same sequence rutile < anatase < brookite. The experimental trends are correctly reproduced, thus making our computational protocol suitable for a comparison of the geometric and electronic properties of these three phases.

For the solar cell preparation, the porous layers were sensitized with the cis-diisothiocyanato-bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) bis (tetrabutylammonium) dye (N719). Sensitization is a crucial step for DSSC fabrication because the dye acts as the sunlight absorber in the device and the dye loading of TiO_2 porous layers must be optimized to allow the maximum absorption of sunlight. This parameter was measured by desorption of N719 sensitized layers in 1 mL of concentrated KOH (pH=13). N719 titration was done by UV-vis absorption measurements at the visible absorption maximum of the dye. The layer thicknesses (noted d) were measured precisely

by profilometry and the dye loadings are reported in Table 1 as a concentration in the oxide films. The anatase hydrothermal TiO₂ nanoparticles adsorbed the largest amount of dye and Table 1 shows that this parameter decreased with anatase octahedral particle size (AREF, A1, A2). Pure brookite B1 and B2 films were less loaded than AREF anatase and had values close to A1. They adsorbed about the same dye amount despite of significant different particle shape and film morphologies as illustrated in the micrographs of Fig. 2d and e. The dye loading was also low in the case of rutile samples due to a lower amount of accessible surfaces implied by the tendency of the small rod shaped crystallites to aggregate. The dye loading was also measured after the classical TiCl₄ treatment of the layers. This treatment is known to give rise to an additional very thin surface layer.¹⁵ Globally, the treatment had a beneficial impact on the dye loading and an increase of this parameter was found for the set of layers (Table 1).

Solar cells based on the various polymorphs were fabricated and their performances were evaluated by recording J–V curves under normalized 1 sun illumination. It is noteworthy that for a valuable comparison of the phase effects, no scattering layer was used in our work. The cell characteristics in the case of TiO₂ layers untreated by TiCl₄ are reported in Table 3 and the J–V curves are shown in Fig. S6 (SI). The best performances were reached for the reference hydrothermal anatase cell. Table 3 shows that for the other particles, the brookite B1 cell was the best. The rutile films yielded to the less efficient cells, notably due to rather low fill factors and low open circuit voltages compared to the brookite and anatase-based cells.

Table 4 reports the cell characteristics for the TiCl₄ treated TiO₂ layers and the J–V curves are displayed in Fig. 5 and Fig. S7 (SI). Results confirm the beneficial effect of this treatment on the cell

Table 3
Characteristics of the solar cells (short circuit current (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) and overall conversion efficiency (η)) without TiCl₄ treatment of the layers measured under AM1.5G, 100 mW cm⁻² illumination.

Sample	d^a (μm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
AREF	13.2	11.7	0.74	70	6.09
A1	10.7	8.7	0.71	75	4.70
A2	10.8	6.7	0.74	68	3.39
A3	12.9	9.4	0.70	75	4.94
R1	10.2	6.5	0.65	58	2.47
R2	10.3	8.2	0.66	57	3.09
B1	10.2	9.7	0.71	77	5.30
B2	14.4	7.5	0.69	78	4.02

^a d is the porous layer thickness.

Table 4
Characteristics of the solar cells (short circuit current (J_{sc}), open circuit voltage (V_{oc}), fill factor (FF) and overall conversion efficiency (η)) with TiCl₄ treatment of the layers measured under AM1.5G, 100 mW cm⁻² illumination.

Sample	d^a (μm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
AREF	14.1	16.8	0.67	70	7.97
A1	11.4	8.7	0.73	75	4.71
A2	11.3	5.3	0.75	71	2.82
A3	14.4	11.0	0.70	71	5.49
R1	10.3	6.4	0.71	72	3.26
R2	11.2	8.5	0.65	63	3.53
B1	13.1	11.0	0.72	75	5.97
B2	11.6	7.4	0.76	73	4.12

^a d is the porous layer thickness.

Table 5
Computed B3LYP surface energies (E_s) and conduction band edge energy (E_{cb}) of TiO₂ polymorphs most stable surfaces. For comparison, the LUMO energy of the N3 dye is computed at -3.18 eV (after [46]).

	Rutile (1 1 0)	Anatase (1 0 1)	Brookite (0 1 0)
Number of atoms/cell	54	30	48
E_s^a (J m ⁻²)	0.52	0.59	0.85
E_{cb} (eV)	-4.74	-4.22	-3.48

^a Surface energies (E_s) computed as: $E_s(n) = (E_n - nE_{bulk})/2S$, where E_n is the total energy of a slab containing n Ti-layers, E_{bulk} is the bulk energy of the infinite system per unit cell (taken from an independent bulk calculation), and S is the area of the slab. The (1/2) factor takes into account the existence of two free surfaces for each slab.

performances and an improvement was observed for almost all the devices. The treatment results in an increase in J_{sc} for most anatase and brookite cells. We can also note that for rutile cells, better results of $TiCl_4$ treated cells were mainly due to higher fill factors. As regards to the V_{oc} , rutile had the lowest value, either before or after $TiCl_4$ treatment. The two other phases, anatase and brookite, without $TiCl_4$ treatment, can be compared for cells giving about the same J_{sc} , namely A1 and B1 cells. They show similar V_{oc} . We can also note that anatase particles with cubic shape give rise to a lower V_{oc} before the $TiCl_4$ treatment compared to the particles with an octahedral shape confirming the importance of the exposed surface on this solar cell parameter.

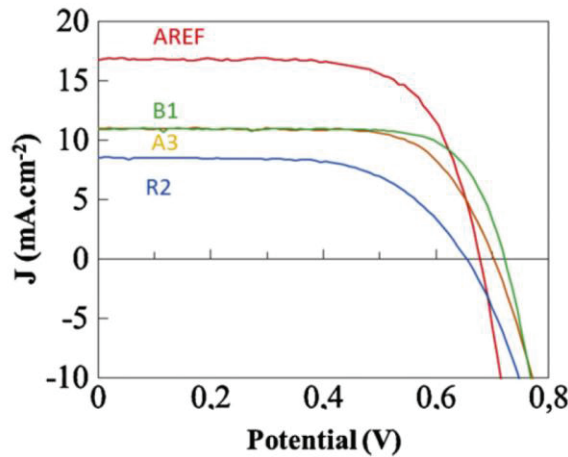


Fig. 5. J - V curves of the $TiCl_4$ treated AREF, A3, R2 and B1 solar cells under AM1.5G, 100 mW cm^{-2} illumination.

To qualitatively understand the effect of TiO_2 structure on V_{oc} , surface calculations were carried out. It is known that the maximum of the V_{oc} of a DSSC is the difference between the conduction band energy level in the semiconductor and the redox couple energy level in the electrolyte.³⁹ In Table 5, we report the computed energies of the bottom of the conduction band (CB) for the most stable low-index planes of the three TiO_2 polymorphs under investigation. The (101) plane of anatase has been modeled because the {101} family of planes is dominant in octahedral anatase crystallites. The (110) plane of rutile was chosen because the {110} family of plane is the most present in rod shaped rutile nanoparticles. In the case of brookite, no dominant low-index planes were clearly found for our particles. Following a previous DFT work³⁸, the (010) plane was chosen as it was shown to be the most stable. Although some high energy surface orientations in gas-phase such as anatase (001) have recently been shown to become preferentially exposed when an implicit solvation model is considered at the theoretical level^{40,41}, no solvation effects could be included in our periodic calculations, as the present version of the CRYSTAL code does not implement such a model. We therefore only considered the main orientations found in the TEM observations of our particles, when possible.

We note that only clean surfaces in the gas-phase have been taken into account, without considering adsorption of the above mentioned dye or additives present in the electrolyte⁴². We can however reasonably expect that the dye and additives binding to the different surfaces occurs through similar modes in all cases, thus shifting the clean surfaces CB energy similarly upon dye/additive adsorption. From the computed surface data reported in Table 5: $E_{cb}(\text{rutile}) < E_{cb}(\text{anatase}) < E_{cb}(\text{brookite})$, suggesting a V_{oc} increase when going from rutile to anatase and brookite. The theoretical study is in

line with experimental results in the case of rutile compared to the other two phases. The experimental data give similar V_{oc} for anatase and brookite. The computed surface energies of the considered crystallographic planes of the polymorphs are also reported in Table 5 and show the following stability order: rutile (110) < anatase (101) < brookite (010). Although this order might be modified in solution, due to preferential stabilization of some orientations by solvent molecule dissociation (see Refs. 40 and 41 for instance), data reported for the three considered polymorphs are in nice agreement with the previously reported gas-phase data.^{23,38}

To better understand the TiO_2 phase effects on DSSC operation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were conducted at the open circuit voltage under 1 sun illumination.^{43–45} The spectra are displayed in Figs. S8–S9 (SI) and Fig. 6 for untreated and $TiCl_4$ treated TiO_2 layers, respectively. They are characterized by two arc-of-a-circles: the high frequency relaxation is classically assigned to the redox reaction at the charged counter electrode and the low frequency relaxation is due to the injection/recombination reactions and electron diffusion in the photoanode. The equivalent electrical circuit used to fit the EIS spectra is shown in Fig. 6a². The low frequency part of the spectra is characterized by two relaxation constants noted ω_{rec} and ω_d . The former is characteristic of the electron lifetime and recombination in the photoanode, with $\tau_{rec} = 2/\omega_{rec}$, and the latter is typical of the electron transfer time, with $\tau_d = 2/\omega_d$. The equivalent circuit parameters, determined from the spectrum fits, are reported in Table S1 of the supporting information. The spectra were fully analysed to determine τ_{rec} and τ_d and the data are reported in Table 6. For a correct photoanode functioning, the latter must be much shorter than the former. In most case τ_d was reduced by the $TiCl_4$ treatment and better τ_d/τ_{rec} ratio were found for the treated cells. As expected, the cells with the best power conversion efficiency were those with the highest τ_d/τ_{rec} ratio, namely AREF, A3, R2 and B1. In Table 6, we can note that the lifetimes and the transfer times are longer in the case of the brookite and the rutile phases compared to the anatase phase. The conductivities of the oxide films constituting the photoanodes were calculated according to the following equation: $\sigma = d / S(1-p)R_t$ (2) where d is the layer thickness, R_t is the transfer resistance, p

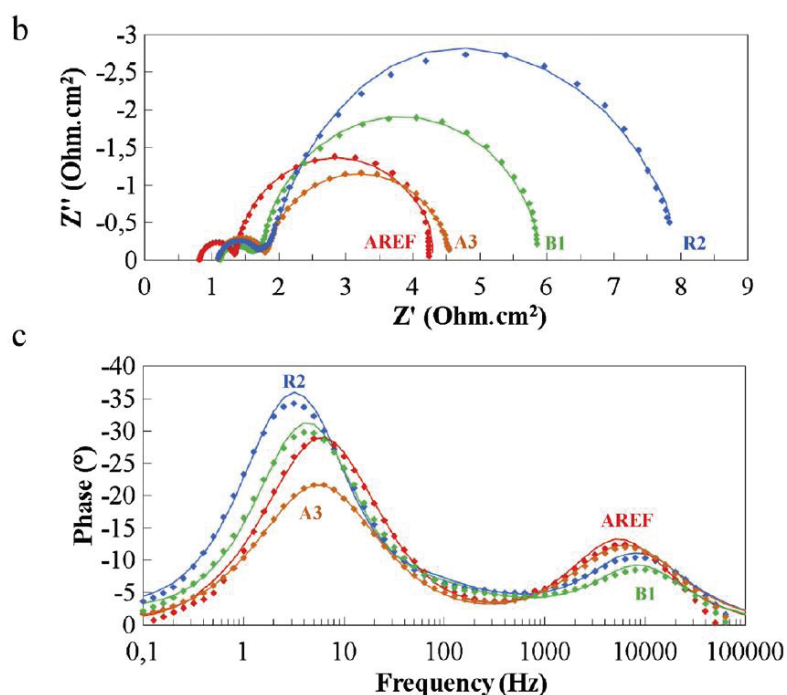
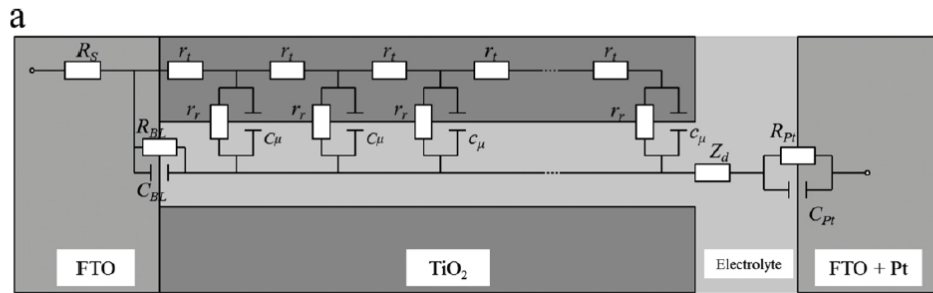


Fig. 6. Impedance spectra of the best $TiCl_4$ treated solar cells recorded at the V_{oc} under 100 mW cm^{-2} , AM1.5G. (a) Equivalent circuit used to fit the spectra, (b) Nyquist plot and (c) phase versus frequency plot of the AREF, A3, R2 and B1 solar cells. The dots are the experimental values and the full lines are the best fits.

is the film porosity (60%) and S is the projected area of the photoanode. The corresponding results are reported in Table 6. The best conducting phase is the AREF anatase (7.2 mS.cm^{-1}) which has the shortest transfer time and gives rise to the best solar cells. If we consider the set of anatase-based photoanodes, the conductivity decreases with decreasing anatase particle size. It can be explained by an increasing number of interparticle boundaries at constant layer thickness that hinder the electronic transfer between the dye and the front contact. In Table 6, we can see that, in most cases, the conductivity of the various phases increases with the TiCl_4 treatment. We can conclude that the

Table 6
Recombination and electronic transfer properties of the polymorph TiO_2 films determined by fitting EIS spectra measured at the V_{oc} under AM1.5G, 100 mW cm^{-2} illumination.

Sample	TiCl_4	$\omega_{rec} (\text{s}^{-1})$	$\omega_d (\text{s}^{-1})$	Lifetime $\tau_{rec} (\text{ms})$	Transfer time $\tau_d (\text{ms})$	τ_{rec}/τ_d	$\sigma (\text{mS cm}^{-1})$	$D_{eff} (\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$L_d (\mu\text{m})$
AREF	X	37	161	170	39	4.3	3.4	4.45	27
		21	122	300	52	5.8	7.2	3.79	34
A1	X	21	60	300	105	2.9	1.7	1.09	18
		19	65	336	96	3.5	1.8	1.35	21
A2	X	40	70	159	90	1.8	1.6	1.42	15
A3	X	30	101	213	62	3.4	2.6	2.67	24
		21	70	298	89	3.3	2.7	2.33	26
R1	X	9	21	671	303	2.2	0.5	0.34	15
		11	23	554	271	2.0	0.3	0.39	15
R2	X	10	30	651	212	3.1	0.9	0.50	18
		10	47	628	132	4.7	1.3	0.95	24
B1	X	13	31	490	203	2.4	1.7	0.55	16
		15	58	430	108	4.0	2.6	1.05	26



beneficial effect of the treatment is twofold: (i) it improves the dye loading and (ii) it gives rise to higher layer conductivities.

The diffusion coefficient of the electrons in the photoanode, noted D_{eff} , was also calculated from the EIS measurements and fits. D_{eff} is determined by using the τ_d value in the following equation: $D_{eff} = d^2/\tau_d$ (3). The calculated values are reported in Table 6. We observe an increasing D_{eff} with increasing anatase particle size. The A1, A2, R1 and R2 photoanodes have rather low D_{eff} which explain, in part, their poor photovoltaic performances. In Table 6, we have also reported the average distance that electron diffuses before undergoing electron transfer to the redox species, the electron diffusion length noted L_d . In the case of first order recombination kinetics, L_d equals to $(D_{eff}\tau_{rec})^{1/2}$. For efficient collection of electrons at the anode, L_d needs to be more than 2–3 times greater than the film thickness. As expected, the best cells have the highest L_d .

Globally, for σ and for D_{eff} the TiO_2 polymorphs are clearly ordered as rutile < brookite < anatase. However, large variations are observed depending on the size and the synthesis conditions of the starting building blocks. This point is for instance well-illustrated by the anatase films. Indeed, films composed of bigger nanoparticles display better electron diffusion coefficients.

If we compare the best untreated cells for the three investigated phases, namely AREF, A3, R2 and B1 (especially A3, R2 and B1 which have similar dye density), we can observe that rutile has the lowest efficiency with lower values of J_{sc} , V_{oc} and FF. Anatase and brookite have similar solar cell parameters. The conductivity of brookite is measured lower than that of anatase but it has longer electron lifetime. Similarly, for the $TiCl_4$ treated cells, it is of interest to compare A3, R2 and B1 which have about the same dye density. The J_{sc} and FF of R2 are increased by the treatment but remain lower than for the two other phases. We can suppose that the injection efficiency is not very high in

rutile in spite of the low computed conduction band edge energy of this phase (Table 5). An interesting result of the present study is the good performances of the brookite phase, which has been poorly investigated up to now for DSSC application.^{20,29} This is illustrated by the comparison of A3 and B1 cells, which have a similar dye loading. B1 has a slightly higher value of η because of a better V_{oc} . This shows that the brookite phase has promising unexplored properties for DSSC applications and further investigations should be devoted to the increase in brookite film dye loading and conductivity.

In summary, we have made a comparative study of a set of TiO_2 nanoparticles prepared by similar growth techniques in solution for DSSC application. The effect of the three main crystallographic phases that can be stabilized at the nanoscale, namely pure anatase, rutile and brookite, with various sizes has been thoroughly investigated. The resulting nanoparticle porous films have been characterized from the structural and optical point of views prior to be used for DSSC preparation and characterizations. The cell performances were improved after a $TiCl_4$ treatment due to a higher dye loading and oxide film conductivity. We show that the open circuit voltage (V_{oc}) of the cells ranges in the following order rutile < anatase and brookite. First-principles calculations based on the density functional theory under the B3LYP approximation have help us to explain this behavior by the fact that the bottom of the CB position depends on the TiO_2 phase. The set of investigated anatase particles shows better results for particles hydrothermally grown at rather high temperature and a decrease in the cell performances with decreasing the particle size. The cell operation under illumination has been thoroughly investigated by impedance spectroscopy (IS). The electron lifetime, transfer time in the photoanode, electron diffusion coefficient and layer conductivities have been determined. We have notably found a conductivity and D_{eff} order being rutile < brookite < anatase. The results reported for the much less studied brookite phase are interesting and further investigations are ongoing to increase the film dye loading and conductivity.

Acknowledgements

Contance Magne and Dr. Thierry Pauporte acknowledge Saint Gobain Recherche (Aubervilliers, France) for its support. Dr. O. Lupan (ENSCP (France) and Technical University of Moldova (Republic of Moldova)) is acknowledged for Raman spectrum measurements. This work received the financial support from the C-nano ile-de-France programme (hybrid-PV project).

Supplementary data**Table S1 :** Equivalent circuit parameters of the TiO₂ cell impedance measured at the V_{oc} under 1 sun AM 1.5G.

Sample	TiCl ₄	R _S (Ohm)	R _{Pt} (Ohm)	C _{Pt} (μF.cm ⁻²)	R _t (Ohm)	R _r (Ohm)	C _μ (mF.cm ⁻²)
AREF		21	5	24	8	33	6
	X	12	6	79	7	40	17
A1		15	3	30	12	35	11
	X	17	11	27	12	44	10
A2	X	18	1	52	14	25	8
A3		17	5	28	10	33	8
	X	16	8	28	11	36	11
R1		17	12	22	41	90	9
	X	18	29	20	61	124	6
R2		19	11	27	24	74	11
	X	15	7	25	17	80	10
B1		16	7	43	22	53	21
	X	16	5	50	14	56	17

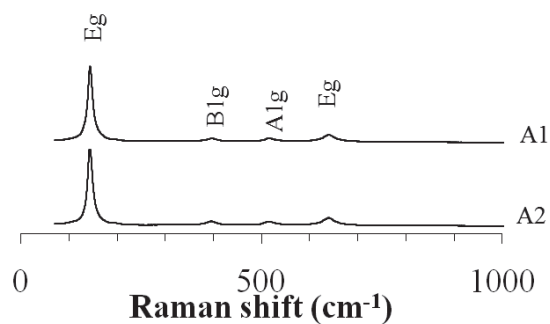
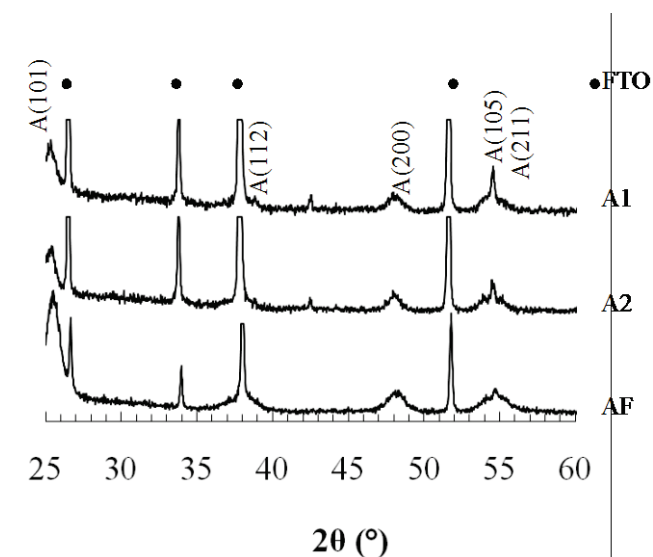
^a Reported to the projected surface area.**Figure S1 :** XRD patterns of anatase TiO₂ films**Figure S2 :** Raman spectra of anatase TiO₂ films.

Figure S3: Structures of the low-index TiO_2 surfaces investigated: (a) anatase (101) with 30 atoms per unit cell; (b) rutile (110) with 54 atoms per unit cell; (c) brookite (010) with 48 atoms per unit cell.

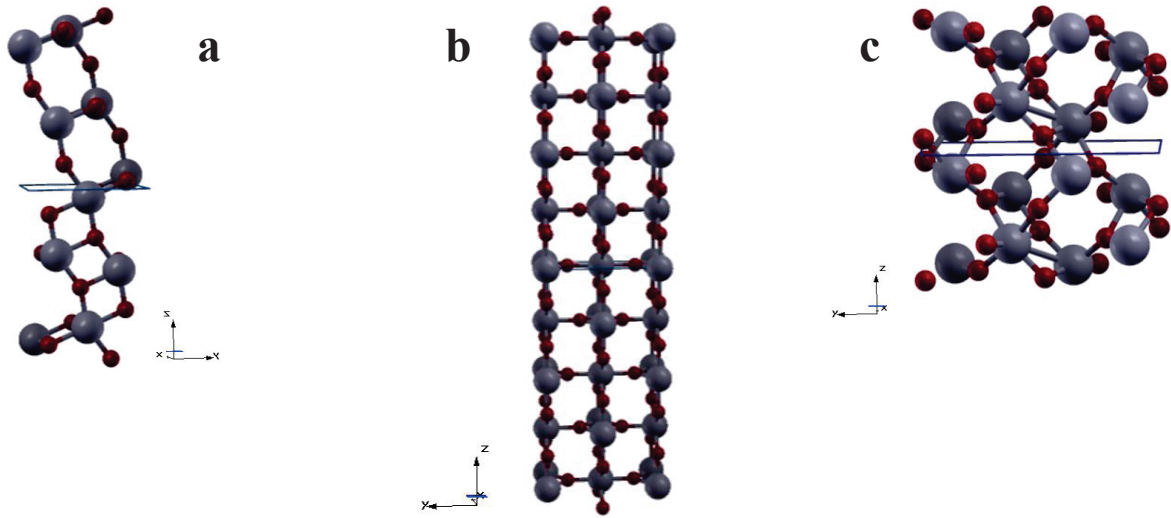


Figure S4 : Transmission and absorption spectra of TiO_2 anatase (AREF), rutile (R1) and brookite (B1) films.

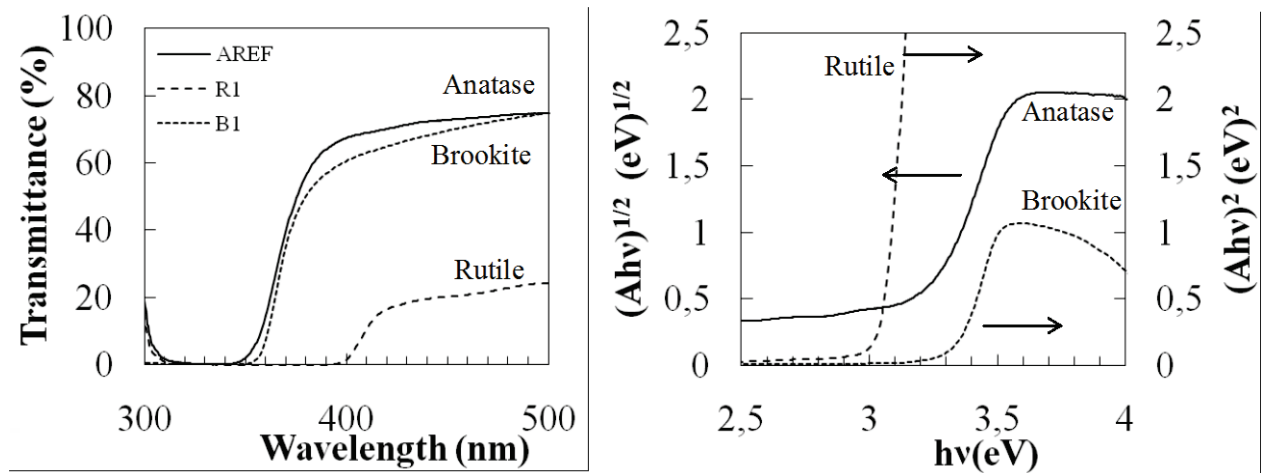


Figure S5 : Calculated band energy diagrams of bulk (a) anatase, (b) rutile and (c) brookite at the B3LYP level.

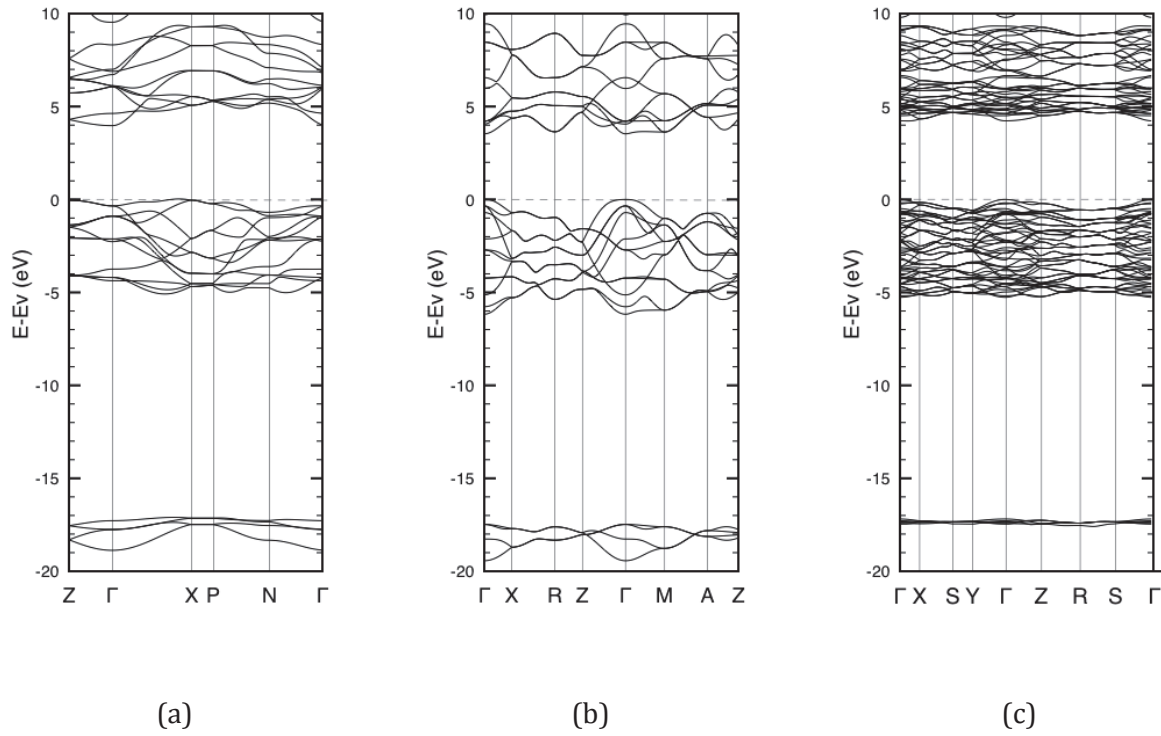


Figure S6 : J-V characteristics under illumination (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²,) of the cells without TiCl₄ treatment.

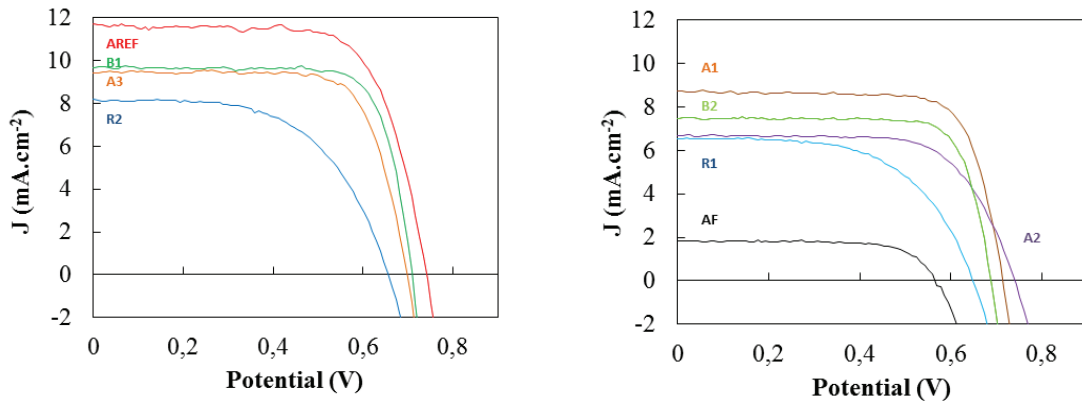


Figure S7 : J-V characteristics under illumination (AM1.5G, 100 mW.cm⁻²) of the cells with TiCl₄ treatment.

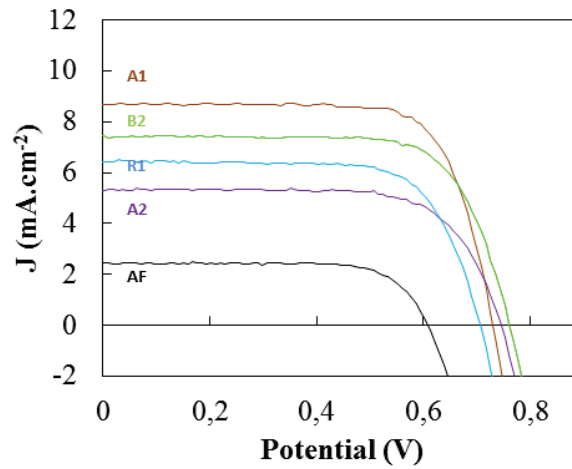
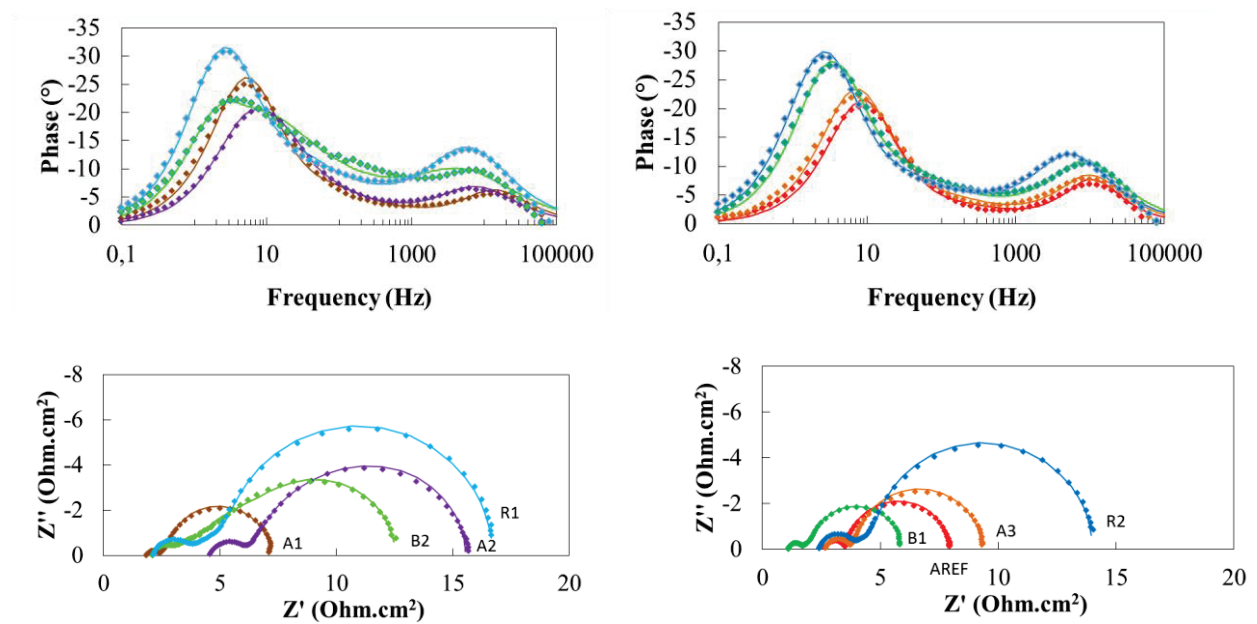


Figure S8 : EIS spectra of TiO₂ solar cells without TiCl₄ treatment measured at the V_{oc} under AM1.5G, 100 mW.cm⁻² illumination. The dots are the experimental values and the full lines are the best fits.



References

- [1] B. O'Regan, M. Gratzel, Nature 353 (1991) 737.
- [2] K. Kalyanasundaram ed., Dye-sensitized Solar Cells, EPFL Press, Lausanne, 2010.
- [3] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 110 (2010) 6595.
- [4] G. Smestad, Sol. Energy Mater. Sol. Cell 32 (1994) 259.
- [5] L. Han, A. Fukui, Y. Chiba, A. Islam, R. Komiya, N. Fuke, N. Koide, R. Yamanaka, M. Shimizu, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 013305.
- [6] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, ACS Nano 4 (2010) 6032.
- [7] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Science 334 (2011) 629–634.
- [8] N.G. Park, J. Van de Lagemaat, A.J. Franck, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 8989.
- [9] O. Lupan, V.M. Guerin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporte, J. Photochem. Photobiol. A 211 (2010) 65.

- [10] V.M. Guerin, C. Magne, T. Pauporte, T. Le Bahers, J. Rathousky, ACS Appl. Mater. Interface 2 (2010) 3677.
- [11] A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, J.P. Jolivet, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1116.
- [12] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, Thin Solid Films 403–404 (2002) 312.
- [13] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chaneac, F. Villain, E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Mater. Chem. 13 (2003) 877.
- [14] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 695.
- [15] S. Ito, T.N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, Thin Solid Films 516 (2008) 4613.
- [16] W. Yang, F. Wan, Y. Wang, C. Jiang, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 133121.
- [17] H.Y. Byun, R. Vittal, D.Y. Kim, K.J. Kim, Langmuir 20 (2004) 6853.
- [18] M. Koelsch, S. Cassaignon, T.T. Minh, J.F. Guillemoles, J.P. Jolivet, Thin Solid Films 451–452 (2004) 86.
- [19] E. Lancelle-Beltran, P. Prene, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Marcel, C. Sanchez, Eur. J. Inorg. Chem. 6 (2008) 903.
- [20] K.J. Jiang, T. Kitamura, H. Yin, S. Ito, S. Yanagida, Chem. Lett. 9 (2002) 872.
- [21] C. Magne, S. Cassaignon, G. Lancel, T. Pauporte, ChemPhysChem 12 (2011) 2461.
- [22] J. Procazka, L. Kavan, M. Zukalava, O. Franck, M. Kalbac, A. Zukal, M. Klementova, D. Carbone, M. Gratzel, Chem. Mater. 21 (2009) 1457.
- [23] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, C. Adamo, J. Chem. Phys. 126 (2007) 154703.
- [24] F. Labat, P. Baranek, C. Adamo, J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 341.
- [25] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, C. Chaneac, Eur. J. Inorg. Chem. (2011), doi:10.1002/ejic.201101269.
- [26] O. Durupthy, J. Bill, F. Aldinger, Cryst. Growth Des. 7 (2007) 2696.
- [27] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, J. Colloid Interface Sci. 259 (2003) 53.
- [28] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.P. Jolivet, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 695–700.
- [29] C. Perego, I. Clemenc, on, B. Rebours, R. Revel, O. Durupthy, S. Cassaignon, J.P. Jolivet, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2009) 1146E.
- [30] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, N.M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, Crystal 09. User's Manual, Universita di Torino, Torino, Italy, 2009.
- [31] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.
- [32] Y.F. Zhang, W. Lin, Y. Li, K.N. Ding, J.Q. Li, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 19270.
- [33] A. Chaves, K.S. Katiyan, S.P.S. Porto, Phys. Rev. 10 (1974) 3522.
- [34] G.A. Tompsett, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, J.B. Metson, K.A. Rodgers, J.M. Seakins, J. Raman Spectrosc. 26 (1995) 57.
- [35] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. 7 (1978) 321.
- [36] J.C. Conesa, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 22718.
- [37] S.D. Mo, W.Y. Ching, Phys. Rev. B 55 (1995) 13023.
- [38] A. Beltran, L. Gracia, J. Andres, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23417.
- [39] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporte, I. Ciofini, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 14710.
- [40] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, L. Liu, W. Gao, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 13008.
- [41] Y.-F. Li, Z.-P. Liu, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 15743.
- [42] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporte, P. Laine, I. Ciofini, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 8005.
- [43] J. Bisquert, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 325.
- [44] J. Bisquert, V.S. Vikhrenko, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 2313.
- [45] Q. Wang, J.E. Moser, M. Gratzel, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14945.
- [46] F. Labat, I. Ciofini, C. Adamo, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 4297.

2.3. Résumé et compléments

Cette publication a d'abord montré que les contrôles structuraux, de taille et de morphologie sont primordiaux si l'on veut obtenir le matériau le plus efficace. En effet, certains échantillons de brookite peuvent être plus performants que d'autres d'anatase mais restent fonction de la taille et de la morphologie des particules. Les caractérisations en spectroscopie d'impédance ont montré que les propriétés de recombinaison des porteurs de charges dans les films dépendaient à la fois de la structure et de la morphologie de l'échantillon. L'anatase a notamment montré une conductivité et un D_{eff} plus grands que pour les autres structures et la mauvaise efficacité du rutile pourrait être due à des V_{oc} plus faibles.

Nous avons complété cet article par une deuxième série de manipulations reprenant certaines des morphologies de la publication en y ajoutant les échantillons ASpheres et ARods (Fig. II.21.)

Caractéristiques	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	ff (%)	Dye Loading (mol .L ⁻¹)	η (%)
ASpheres	0,70	12,5	64	0,056	5,56
AμW	0,72 (0,71)	11,6 (8,7)	73 (75)	0,068 (0,062)	6,00 (4,70)
ARods	0,70	12,2	72	0,109	6,08
ACubes	0,75 (0,74)	11,2 (9,4)	73 (75)	0,109 (0,084)	6,12 (4,94)
AGlu	(0,71)	(6,7)	(68)	(0,027)	(3,39)
ARef	0,71 (0,74)	12,0 (11,7)	74 (70)	(0,124)	6,35 (6,09)

Figure II.21. Tableau d'une seconde série plus complète de DSSC utilisant les morphologies modèles d'anatase. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles de la publication.

Tout d'abord, nous remarquons l'importance de réaliser l'expérience avec une référence puisque les efficacités sont différentes d'une manipulation à l'autre à cause des erreurs expérimentales sur les différentes parties constituant la DSSC. Cependant, les mêmes tendances sont observées. Les cubes restent l'échantillon le plus efficace avec ici une différence moindre que dans la première série avec ARef. Une optimisation plus fine de la taille et de la dispersité des particules d'ACubes pourrait permettre l'obtention d'un échantillon plus efficace qu'ARef. Une autre possibilité est d'optimiser les étapes de lavage et séchage des particules.

L'échantillon ARods présente un comportement très similaire vis-à-vis de l'efficacité comme de l'adsorption du colorant. Ceci montre l'importance pour le rendement dans les DSSC de cette adsorption.⁸⁷ En effet, ces deux échantillons n'ont a priori en commun que leur structure et un protocole de synthèse proche. Sans pouvoir exclure différents phénomènes qui se compensent, il semble que leur capacité à adsorber une quantité importante de colorant leur permette d'avoir les rendements les plus importants de nos échantillons d'anatase. Quant à l'échantillon ASphères, il présente la plus faible efficacité pour la plus faible quantité de colorant adsorbé, avec un facteur de forme médiocre. Ceci permet de réfuter l'hypothèse qui aurait pu être que l'adsorption forte du colorant sur ACubes et ARods était due spécifiquement au protocole de synthèse en 2 étapes. Ainsi, c'est bien le contrôle morphologique par ajout d'acide oléique ou éthylenediamine qui a permis d'améliorer la réactivité de surface des échantillons vis-à-vis de l'adsorption de N719.

La photocatalyse et la DSSC mettent en jeu des mécanismes différents malgré exploiter la surface et la dynamique des porteurs de charge de l'anatase.

3. Comparaison entre les résultats en photocatalyse et en DSSC

Dans le chapitre 2, les tests photocatalytiques réalisés sur la RhB ont montré que l'échantillon le plus efficace était AGlu et le moins bon ACubes. Dans le cas des DSSC, c'est strictement l'inverse. Ceci montre l'importance du contrôle morphologique des nanoparticules d'anatase, et que celui-ci doit être fait en connaissance du couple matériau/propriété que l'on cherche à développer. Revenons sur les deux mécanismes et deux types de synthèse pour tenter d'expliquer ces comportements extrêmes.

Pour la dégradation de la RhB, deux des éléments clés (que nous détaillerons dans le prochain chapitre) sont la nature et la force de l'interaction que les particules présentent pour le colorant. AGlu permet l'adsorption de la RhB *via* le groupement carboxylate. N719 présente *a priori* un mode d'adsorption similaire *via* ses groupements carboxylates et acides carboxyliques. Pourtant, N719 est quantitativement plus adsorbé sur AGlu que sur ACubes.

Une première explication pourrait être que l'adsorption de N719 et celui de la RhB (conduisant à la n-dééthylation) sur ACubes seraient de même nature. L'idée que la n-dééthylation (correspondant à un transfert électronique de la RhB vers le semi-conducteur) est un processus similaire à celui opérant *via* N719 pourrait permettre d'expliquer la bonne activité d'ACubes. Cependant, l'hypothèse serait mise à mal par le résultat obtenu avec ARods. En effet, cet échantillon ne présente pas de n-dééthylation et pourtant montre un comportement similaire à ACubes en DSSC.

Une deuxième explication pourrait être liée à la qualité des dispersions dans les solvants. En effet, ACubes présente, à cause de l'organique résiduel de surface, une mauvaise dispersion dans l'eau lors du test photocatalytique. Or, pour les DSSC, il est possible que la dispersion d'ACubes dans l'encre soit facilitée par rapport à celle d'AGlu. Cette hypothèse est consolidée par les résultats obtenus avec ARods (et ASpheres de façon moins nette).

Enfin, une troisième explication peut être envisagée toujours à travers la présence de résidus organiques en surface. Le procédé pour faire le film implique une étape à haute température (500 °C) pour lequel l'organique est brûlé. Il est évident que cette étape peut changer drastiquement la réactivité de surface des particules (la morphologie par examen des films ne semble pas modifiée) et être responsable des différences observées avec la photocatalyse. L'organique peut également aider à la création de porosité à cette étape. De plus, on a vu que cela pouvait améliorer le transport électronique dans le film de semi-conducteur.

Les deux dernières explications semblent *a priori* contradictoires avec la bonne activité d'AμW, qui ne présente pas d'organique en surface. Nous reviendrons au chapitre 3 sur des éléments qui permettront d'affiner notre raisonnement.

Si l'étude est riche en informations et permet de montrer l'importance du contrôle structural et morphologique, il est difficile d'interpréter pour le moment les différences obtenues, notamment avec la photocatalyse. Une bonne activité photocatalytique ne préjuge pas d'une bonne activité en DSSC. Dans les deux chapitres suivants, nous ne reviendrons que ponctuellement sur les DSSC. En effet, les mécanismes mis en jeu sont plus complexes que pour la photocatalyse et il est difficile de décorréler tous les éléments qui peuvent expliquer l'influence de la morphologie sur l'efficacité.

Santulli&al. ont montré dans un article sorti simultanément aux manipulations reportées dans la publication 3 l'effet de la morphologie sur le facteur de forme, la qualité des films, la surface spécifique, la V_{oc} , la cristallinité, l'agrégation... certains éléments pouvant se compenser l'un l'autre (Fig. II.22). Ainsi, il est apparu difficile pour nous d'aller plus avant que l'examen des activités en DSSC de nos morphologies modèles dans cette étude.⁹⁶

Table 4. Summary of advantages and disadvantages of the various titania motif structures.

Titania tested	Advantages	Disadvantages
Degussa	Uniform film morphology	Mixture of anatase and rutile phases, low fill factor, suppressed electron lifetimes
>25 nm Aldrich nanoparticles	Pure anatase crystallinity, high open circuit voltage	Low dye adsorption, aggregates cause loss of surface area
5 nm nanoparticles	Pure anatase crystallinity, high open circuit voltage and fill factor	Aggregates cause loss of surface area
Hydrothermally derived nanoparticles	Pure anatase crystallinity, high surface area, enhanced electron lifetime	Aggregation during drying, lower open circuit voltage
Hydrothermally derived nanowires	Anisotropic morphology, pure anatase crystallinity	Very low open circuit voltage, low electron lifetime
Hydrothermally derived 3D sea-urchins	Very high surface area, incorporation of one-dimensional constituent motifs	Poor film morphology leading to loss of surface area, low open circuit voltage, and low dye adsorption

Figure II.22. Tableau d'une seconde série plus complète de DSSC utilisant les morphologies modèles d'anatase. Les valeurs entre parenthèses correspondent à celles de la publication.

Ceci étant, comme dans le cas de la photocatalyse, ces résultats ont montré toute l'importance des phénomènes d'adsorption et de réactivité de surface. La connaissance précise de la nature de la surface est nécessaire pour arriver à expliquer les résultats obtenus en photocatalyse. Il a donc fallu utiliser des outils de caractérisation plus avancés que ceux exposés pour le moment (parfois déjà abordés dans les publications).

Références du Chapitre 2 hors publications 2 et 3

- Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
- Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Applied Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
- Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K. & Sheppard, L. R. Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 2609–2629 (2007).
- Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C* **4**, 145–153 (2003).
- Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
- Guillard, C., Kartheuser, B. & Lacombe, S. La photocatalyse: dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l'ingénieur* **J1270**, 1–14 (2011).
- Wang, Z., Helmersson, U. & Kall, P. Optical properties of anatase TiO_2 thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature. **405**, 50–54 (2002).
- Serpone, N., Lawless, D. & Khairutdinov, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO_2 Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *J. Phys. Chem.* **99**, 16646–16654 (1995).
- Liu, Y. & Claus, R. O. Blue Light Emitting Nanosized TiO_2 Colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5273–5274 (1997).
- Szarko, J. M., Neubauer, A., Bertelt, A., Socaci-Siebert, L., Birkner, F. et al. The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO_2 . *J. Phys. Chem. C* **112**, 10542–10552 (2008).
- Zhou, B., Xiao, L., Li, T. J., Zhao, J. Lai & Gu, S. Absorption redshift in TiO_2 ultrafine particles with surfacial dipole layer. *Applied Physics Letters* **59**, 1826 (1991).
- Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185–297 (2011).
- Watanabe, M. & Hayashi, T. Time-resolved study of self-trapped exciton luminescence in anatase TiO_2 under two-photon excitation. *J. Lumin.* **112**, 88–91 (2005).
- Turner, G. M., Beard, M. C. & Schmittenmaier, C. A., Carrier Localization and Cooling in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. B* **106**, 11716–11719 (2002).
- Grela, M. A., Brusa, M. A. & Colussi, A. J. Efficiency of Hot Carrier Trapping by Outer-Sphere Redox Probes at Quantum Dot Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6400–6402 (1999).
- Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural Influence on Charge-Carrier Lifetimes in TiO_2 Powders Studied by Microwave Absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2437 (2003).
- Russell, F. & Grätzel, M. EPR Study of Hydrated Anatase under UV Irradiation. *J. Phys. Chem.* **91**, 3906–3909 (1987).
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Crist, S. E., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO_2 by EPR. *J. Electron Spectrosc.* **150**, 155–163 (2006).
- Hurum, D. C., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO_2 : Surface versus Lattice Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **109**, 977–980 (2005).
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
- Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. & Malati, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, 91–105 (2002).
- Zhang, D., Qiu, R., Song, L., Eric, B., Mo, Y. & Huang, X. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO_2 under visible light irradiation. *J. Hazard Mater.* **163**, 843–847 (2009).
- Minero, C., Catozzo, F. & Pelizzetti, E. Role of Adsorption in Photocatalyzed Reactions of Organic Molecules in Aqueous TiO_2 Suspensions. *Langmuir* **8**, 481–486 (1992).
- Agrios, A. G. & Pichat, P. Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO_2 sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole and pyridine in water. *J. Photochem. Photobiol. A* **180**, 130–135 (2006).
- Araña, J., Rendón, E. T., Rodríguez, J. M. D., Melian, J. A. H., Diaz, O. G. & Peña, J. P. High concentrated phenol and 1,2-propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis Catalyst recovery and re-use. *Appl. Cat. B* **30**, 1–10 (2001).
- Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33–177 (2004).
- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., Maugé, F., Beaunier, P. & Jolivet, J. P. Bi_2O_3 , BiVO_4 , and Bi_2WO_6 : Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5657–5666 (2011).
- Regazzoni, A. E. et al. Adsorption and Photooxidation of Salicylic Acid on Titanium Dioxide: A Surface Complexation Description. *Langmuir* **14**, 868–874 (1998).
- Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Vione, D. & Pelizzetti, E. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Ions. 2. Competitive Reactions of Phenol and Alcohols on a Titanium Dioxide-Fluoride. *Langmuir* **16**, 8964–8972 (2000).
- Gomathi Devi, L., Narasimha Murthy, B. & Girish Kumar, S. Heterogeneous photo catalytic degradation of anionic and cationic dyes over $\text{TiO}(2)$ and $\text{TiO}(2)$ doped with $\text{Mo}(6+)$ ions under solar light: Correlation of dye structure and its adsorptive tendency on the degradation rate. *Chemosphere* **76**, 1163–6 (2009).

31. Chen, F., Zhao, J. & Hidaka, H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst. *International J. Photoenergy* **5**, 209–217 (2003).
32. Pan, J., Liu, G., Qing, G., Lu, M. & Cheng, H. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2133–2137 (2011).
33. Liu, S., Yu, J. & Jaroniec, M. Anatase TiO₂ with Dominant High-Energy {001} Facets : Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Mater.* **23**, 4085–4093 (2011).
34. Yu, Y. & Xu, D. Single-crystalline TiO₂ nanorods : Highly active and easily recycled photocatalysts. *Appl. Cat. B* **73**, 166–171 (2007).
35. Wang, H., Wu, Y. & Xu, B. Preparation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis. *Appl. Cat. B* **59**, 139–146 (2005).
36. Shengyuan, Y., Peining, Z., Nair, A. & Ramakrishna, S. Rice Grain-shaped TiO₂ Mesoporous-structures-synthesis, Characterization and Applications in Dye-Sensitized Solar Cells and Photocatalysis. *J. Mater. Chem.* **21**, 6541 (2011).
37. Hafez, H. S. Synthesis of highly-active single-crystalline TiO₂ nanorods and its application in environmental photocatalysis. *Materials Letters* **63**, 1471–1474 (2009).
38. Balazs, N., Mogyrosi, K., Sranko, F., Pallagi, A. *et al.* The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. *Appl. Cat. B* **84**, 356–362 (2008).
39. Zhao, Z., Sun, Z., Zhao, H., Zheng, M., Du, P. *et al.* Phase Control of Hierarchically Mesoporous Anatase TiO₂ Microspheres Covered with {001} facets. *J. Mater. Chem.* **22**, 21965–21971 (2012).
40. Zheng, Y., Lv, K., Wang, Z., Deng, K. & Li, M. Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets. *J. Mol. Cat. A* **356**, 137–143 (2012).
41. Amano, F., Prieto-Mahaney, O., Terada, Y., Yasumoto, T., Shibayama, T. & Ohtani, B. Decahedral Single-Crystalline Particles of Anatase Titanium (IV) Oxide with High Photocatalytic Activity. *Chem. Mater.* **21**, 2601–2603 (2009).
42. Kwon, C. H., Shin, Y., Kim, J. H., Choi, W. S. & Yoon, K. Y. J. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Mat. Chem. Phys.* **86**, 78–82 (2004).
43. Herman, G. S., Sievers, M. R. & Gao, Y. Structure Determination of the Two-Domain (1x4) Anatase TiO₂ (001) Surface. *Physical Review Letters* **84**, 3354 (2000).
44. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25 ? Crystalline composition analysis , reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A* **216**, 179–182 (2010).
45. Datye, A., Riegel, G., Bolton, J., Huang, M. & Prairie, M. Microstructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst. *J. Solid State Chem.* **115**, 236 (1995).
46. Deiana, C., Fois, E., Coluccia, S. & Martra, G. Surface Structure of TiO₂ P25 Nanoparticles : Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21531–21538 (2010).
47. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B.* **107**, 4545–4549 (2003).
48. Deiana, C., Minella, M., Tabacchi, G., Maurino, V., Fois, E. & Martra, G. Shape-controlled TiO₂ nanoparticles and TiO₂ P25 interacting with CO and H₂O₂ molecular probes: a synergic approach for surface structure recognition and physico-chemical understanding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 307–315 (2013).
49. Mino, L., Spoto, G., Bordiga, S. & Zecchina, A. Particles Morphology and Surface Properties As Investigated by HRTEM , FTIR , and Periodic DFT Calculations : From Pyrogenic TiO₂ (P25) to Nanoanatase. *J. Phys. Chem. C.* **116**, 17008 (2012).
50. Yang, H. G., Sun, C. H., Qiao, S. Z., Zou, J., Liu, G. *et al.* Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* **453**, 638–641 (2008).
51. Luan, Y., Jin, L., Xie, Y., Sun, X., Feng, Y. & Fu, H. Exceptional Photocatalytic Activity of 001-Facet-Exposed TiO₂ Mainly Depending on Enhanced Adsorbed Oxygen by Residual Hydrogen Fluoride. *ACS Catal.* **3**, 1278–1385 (2013).
52. Wen, C., Jiang, H., Qiao, S., Yang, H. & Lu, G. Synthesis of High-Reactive Facets Dominated Anatase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **21**, 7052 (2011).
53. Roy, N., Sohn, Y. & Pradhan, D. Synergy of Low-Energy {101} and for Enhanced Photocatalysis. *ACS Nano* **7**, 2532–2540 (2013).
54. Emilio, C. A., Litter, M. I., Kunst, M., Bouchard, M. & Colbeau-justin, C. Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics. *Langmuir* **22**, 4943–4950 (2006).
55. Watanabe, T., Takirawa, T. & Honda, K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to CdS. *J. Phys. Chem.* **81**, 1845–1851 (1977).
56. Dijkstra, M. F. J., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., Kelly, J. J. & Beenackers, A.A. Modeling the photocatalytic degradation of formic acid in a reactor with immobilized catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 4895–4907 (2002).
57. Montoya, J. F., Velasquez, J. A. & Salvador, P. The direct-indirect kinetic model in photocatalysis : A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. *Appl. Cat. B* **88**, 50–58 (2009).
58. Miller, K. L., Lee, C. W., Falconer, J. L. & Medlin, J. W. Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO₂ and Pt/TiO₂. *J. Catalysis* **275**, 294–299 (2010).
59. Bekkouch, S., Bouhelassa, M., Salah, N. H. & Meghlaoui, F. Z. Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO₂). *Desalination* **166**, 355–362 (2004).
60. Sobczynski, A., Duczmal, L. & Zmudzinski, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *J. Mol. Cat. A* **213**, 225–230 (2004).
61. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **53**, 115–129 (1999).

62. Ollis, D. F., Pelizzetti, E; & Serpone, N. Destruction of Water Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1522 (1991).
63. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* **34**, 49–65 (2005).
64. Wu, T., Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. & Serpone, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5845–5851 (1998).
65. Qu, P., Zhao, J., Shen, T. & Hidaka, H. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. *J. mol. Cat. A* **129**, 257–268 (1998).
66. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–344 (2001).
67. Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
68. Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Péchy, P. & Grätzel M. Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. *Progress in Photovoltaics* **15**, 603–612 (2007).
69. Magne, C. Optimisation de Couches d'Oxydes Nano-structurées pour Applications aux Cellules Solaires à Colorant. *Thèse UPMC* (2012).
70. Hodes, G. & Cahen, D. All-Solid-State, Semiconductor-Sensitized Nanoporous Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **45**, 705–713 (2012).
71. Zhang, B. Q., Dandeneau, C. S., Zhou, X. & Cao, G. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **21**, 4087–4108 (2009).
72. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
73. Ferrere, S., Zaban, A. & Gregg, B. A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **101**, 4490–4493 (1997).
74. Minami, T. Transparent conducting oxide for Transparent Electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35 (2005).
75. Kuang, D., Uchida, S., Humphry-baker, R., Zakeeruddin, S. M. & Grätzel, M. Organic Dye-Sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells : Remarkable Enhancement in Performance through Molecular Design of Indoline. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 1923–1927 (2008).
76. Bahers, T., Le, Pauporte, T., Scalmani, G., Adamo, C. & Ciofini, I. A TD-DFT investigation of ground and excited state properties in indoline dyes used for dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11276–11284 (2009).
77. Lu, H., Mai, C., Tsia, C., Hsu, S., Hsieh, C. *et al.* Design and characterization of highly efficient porphyrin sensitizers for green see-through dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10270–10274 (2009).
78. Yum, J. H., Baranoff, E., Wenger, S., Nazeeruddin, M. K. & Grätzel, M. Panchromatic Engineering for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* **4**, 842–857 (20011).
79. Chen, K. S., Liu, W. H., Wang, Y. H., Lai, C. H. *et al.* New Family of Ruthenium-Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells with a High Solar-Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Fun. Mat.* **17**, 2964–2974 (2007).
80. Wu, S. J., Chen, C. Y., Chen, J. W., Li, J. Y. *et al.* An efficient light-harvesting ruthenium dye for solar cell application. *Dyes and Pigments* **84**, 95–101 (2010).
81. Lee, K. E., Gomez, M. A., Elouatik, S. & Demopoulos, G. P. Further Understanding of the Adsorption Mechanism of N719 Sensitizer on Anatase TiO₂ Films for DSSC Applications Using Vibrational Spectroscopy and Confocal Raman Imaging. *Langmuir*, **26**, 9575–9583 (2010).
82. Hara, K., Nishikawa, T., Kurashige, M., Kawauchi, H., Kashima, T. *et al.* Influence of electrolyte on the photovoltaic performance of a dye-sensitized TiO₂ solar cell based on a Ru (II) terpyridyl complex photosensitizer. *Solar Energy Materials. Solar Cells* **85**, 21–30 (2005).
83. Magne, C., Cassaignon, S., Lancel, G. & Pauporté, T. Brookite TiO₂ Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar. *Chem. Phys. Chem.* **12**, 2461–2467 (2011).
84. Murakami, T. N. & Grätzel, M. Counter electrodes for DSC : Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta* **361**, 572–580 (2008).
85. Deportes, C. *Electrochimie des Solides*. Editions de Physique (1994).
86. Bisquert, J. & Santiago, P. *Dye-sensitized Solar Cells*. EFPL Press (2010).
87. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L. & Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **110**, 6595–6663 (2010).
88. Park, N., Lagemaat, J. Van De & Frank, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile and Anatase Based TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989–8994 (2000).
89. Yang, W., Wan, F., Wang, Y. & Jiang, C. Achievement of 6.03 % conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with single-crystalline rutile TiO₂ nanorod photoanode. *Appl. Phys. Letters* **95**, 133121 (2009).
90. Feng, X., Shankar, K., Varghese, O. K., Paulose, M., Latempa, T. J. & Grimes, C. A. Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano letters* **8**, 3781–3786 (2008).
91. Liu, B. & Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3985–3990 (2009).
92. Roy, P., Kim, D., Lee, K., Speckier, E. & Schmuki, P. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **2**, 45–59 (2010).
93. Lancelle-beltran, E., Prené, P., Bosher, C., Belleville, P., Buvat, P. *et al.* Solid-State Organic/Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Poly(octylthiophene) and Dye-Sensitized Nanobrookite and Nanoanatase TiO₂ Electrodes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **6**, 903–910 (2008).

94. Koelsch, M., Cassaignon, S., Guillemoles, J. F. & Jolivet, J. P. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Thin Solid Films* **404**, 312–319 (2002).
95. Koelsch, M. Nanoparticules de TiO₂: Contrôle Structural, Morphologique, Dimensionnel et Propriétés Electrochimiques. *Thèse UPMC* (2004).
96. Santulli, A. C., Koenigsmann, C., Tiano, A. L., Derosa, D. & Wong, S. S. Correlating titania morphology and chemical composition with dye-sensitized solar cell performance. *Nanotechnology* **22**, 245402, (2011).
97. Kumar, P. S., Nizar, S. A., Sundaramurthy, J., Raupathy, P. *et al.* Tunable hierarchical TiO₂ Nanostructures by Controlled Annealing of electrospun fibers : formation mechanism , morphology , crystallographic phase. *J. Mater. Chem.* **21**, 9784–9790 (2011).
98. Yang, W., Wang, Huang, M., Huang, Y., Lan, Z. & Li, P. Crystal Morphology of Anatase Titania Nanocrystals Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *Cryst. Growth Des.* **8**, 247-252 (2008).
99. Liao, J. Y., He, J. W., Xu, H., Kuang, D. B; & Su, C. Y. Effects of TiO₂ Morphology on Photovoltaic Performance of Dye-sensitized solar cells : nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid. *J. Mater. Chem.* **22**, 7910–7918 (2012).
100. Albu, S. P., Tsuchiya, H., Fujimoto, S. & Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes– Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **27**, 4351–4356 (2010)
101. Chen, B. D., Huang, F., Cheng, Y. & Caruso, R. A. Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes : A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* **21**, 2206–2210 (2009).
102. Yang, W., Wang, Y. & Shi, W. One-step Synthesis of Single-crystal Anatase TiO₂ Tetragonal Faceted-nanorods for Improved-performance Dye-sensitized Solar Cells. *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 230–234 (2012).
103. Hore, S., Palomares, E., Smit, H., Bakker, N. J., Comte, P. *et al.* Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ films: functional studies in dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **15**, 412–418 (2005).
104. Lee, S., Cho, I. S., Lee, J. H., Kim, D. H., Kim, D. W., Kim, J. Y. *et al.* Two-Step Sol-Gel Method-Based TiO₂ Nanoparticles with Uniform Morphology and Size for Efficient Photo-Energy Conversion Devices. *Chem. Mater.* **22**, 1958–1965 (2010).

Chapitre 3. Rôle de la surface des nanoparticules d'anatase sur leur activité photocatalytique

Les deux chapitres précédents ont montré d'importantes différences d'activités photocatalytiques et de rendement en cellules solaires à colorant selon la morphologie des nanoparticules d'anatase modèles utilisées. Des différences d'adsorption (de la rhodamine B comme du N719) en fonction de l'échantillon ont également été montrées. A ce stade, il était impossible d'expliquer plus avant ces différences sans l'apport de caractérisations plus avancées de la surface.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la réactivité notamment acidobasique spécifique aux différentes surfaces afin d'expliquer les différences d'activités photocatalytiques observées. Dans un premier temps, nous apporterons, par une étude en microscopie électronique à haute résolution (*HRTEM*), des informations supplémentaires sur la nature des faces cristallographiques exposées par les particules. Ensuite, nous présenterons deux techniques permettant de comprendre davantage les activités photocatalytiques des échantillons : la *FT-IR in situ* (*Fourier Transformation InfraRed spectroscopy*) et la résonance paramagnétique électronique (RPE). La *FT-IR in situ* apporte des informations sur la nature des groupes hydroxyles de surface. De plus, le suivi de la thermodésorption de la pyridine par infrarouge permet la caractérisation expérimentale des sites acides des échantillons. La RPE permet d'étudier la production de ROS par les nanoparticules d'anatase irradiées sous lumière UV. Une information supplémentaire sur les propriétés photoélectroniques des différentes nanoparticules est également apportée par la TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*) spécifique de la dynamique des porteurs de charge. Une quatrième publication proposera à l'issue de cette introduction de reprendre les résultats des tests photocatalytiques présentés au chapitre 2 pour apporter un éclairage nouveau et une meilleure compréhension des différences obtenues.

Dans un second temps, les calculs DFT permettent d'étudier l'acidité des faces de l'anatase et de comparer ce qui est obtenu avec les résultats en FT-IR. De plus, l'échange de protons de surface par PAD (*Proton Affinity Distribution*) décrite dans une cinquième publication est une seconde caractérisation expérimentale de l'acidité des échantillons, complétant ce qui est obtenu par DFT. Nous mettrons alors en perspective la complémentarité des méthodes expérimentales entre elles mais aussi les avantages d'une approche expérimentale et théorique combinées pour décrire davantage la nature des sites acides exposés par chacune des faces cristallographiques caractéristiques des différentes morphologies.

1. Etude HRTEM : déterminer les faces exposées

L'étude HRTEM des morphologies modèles d'anatase a permis de définir avec davantage de précisions la nature des faces exposées par les particules. Grâce à une meilleure résolution qu'en MET, il est possible d'observer les distances inter-réticulaires caractéristiques des plans cristallographiques. Les angles que forment les franges avec les bords des particules ou les angles formés entre plusieurs plans, permettent de déterminer la nature des faces exposées en se référant à la structure anatase. L'interprétation des clichés HRTEM peut cependant être complexe, d'une part parce que l'on obtient qu'une projection 2D des objets (*cf* Chap. 1) et d'autre part, parce que les

morphologies exposées sont parfois complexes, diverses et mal définies. Dans ce cas, il est possible de générer la transformée de Fourier de l'image HRTEM avec un logiciel permettant de simuler la SAED (*selected area electron diffraction*) pour une orientation de cristallite donnée. La comparaison de la transformée de Fourier avec la SAED simulée (réalisée grâce au logiciel *CrystalMaker*) permet de proposer une orientation des particules et de proposer une morphologie des particules lorsque cela est difficile par simple observation des distances inter-réticulaires.

1.1 ; Faces cristallographiques exposées par $A\mu W$

Nous avons vu que l'échantillon $A\mu W$ présentait deux populations différentes. La première est des bipyramides tronquées et la seconde des bâtonnets, parfois biseautés sur un ou deux des sommets. La question est donc de connaître la nature cristallographique précise des faces exposées par cette seconde population de particules.

L'image HRTEM III.1.a présente les deux populations de particules d'anatase. Les distances inter-réticulaires visibles correspondent aux familles de plans $\{101\}$. Sur la bipyramide tronquée, il apparaît clairement que les faces latérales peuvent être attribuées à la face $\{101\}$, comme classiquement obtenues, avec la face $\{001\}$ sur les sommets. La détermination des faces cristallographiques de la seconde population en bâtonnets est plus ambiguë. S'il apparaît clairement que certaines faces latérales peuvent correspondre à la face $\{101\}$, comme le montre l'image III.1.a, l'attribution des faces latérales et des sommets permettant de compléter le bâtonnet est plus délicate. Sur la figure III.1.b, nous avons reporté les distances correspondant à des faces $\{101\}$ et $\{001\}$. L'attribution est confirmée par l'angle de 68° entre les deux directions (l'angle théorique pour la structure anatase entre les faces (011) et (001) est de 68.3°). Devant la complexité des réseaux apparents ici, le calcul de la transformée de Fourier et la comparaison avec la SAED simulée est nécessaire. L'attribution est confirmée par l'angle entre 2 faces $\{101\}$ de la transformée de Fourier de 43° ($43,4^\circ$ attendu). L'orientation proposée correspond donc à des bâtonnets dont certaines faces sont les $\{101\}$ et d'autres des $\{100\}$. Les faces exposées aux sommets peuvent correspondre à des faces $\{001\}$ (angle de 68° mesuré) lorsque les particules sont biseautées. Lorsque le sommet est à angle droit comme sur la figure III.1.a, il est possible qu'il s'agisse à nouveau de la face $\{001\}$ (angle de 90° entre (100) et (001)). Cependant, nous n'avons pu exclure pour certains clichés des faces $\{101\}$ exposées aux sommets des bâtonnets.

L'analyse HRTEM de l'échantillon $A\mu W$ confirme la présence de deux populations. La première correspond à des bipyramides tronquées exposant la face $\{101\}$ latéralement et $\{001\}$ sur les sommets. La seconde est composée de bâtonnets dont l'axe de croissance (représenté par une flèche sur III.1.b) n'est pas la direction usuelle $[001]$. Ses faces latérales correspondent aux faces $\{101\}$ et $\{100\}$ et les bâtonnets sont terminés par la face $\{001\}$ ou $\{101\}$.

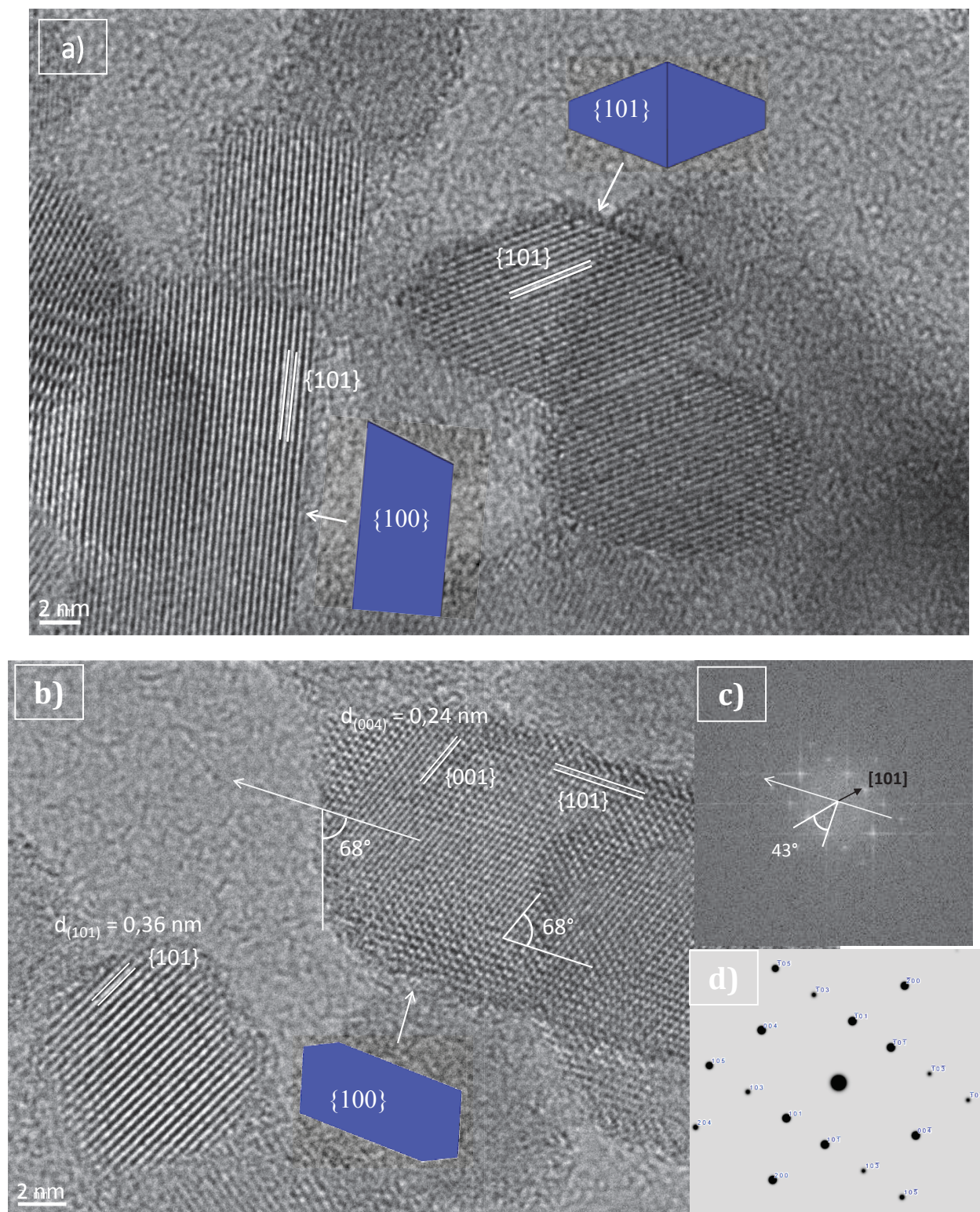


Figure III.1. Images HRTEM d' μW a) montrant les deux populations de particules : bipyramides et bâtonnets b) d'un bâtonnet c) transformée de Fourier correspondant aux distances inter-réticulaires observées sur le bâtonnet observé sur b) et d) SAED simulée pour l'orientation du bâtonnet bleu reportée sur b)

1.2. Faces exposées par AGlu

Les particules *AGlu* ne présentent pas de difficulté pour l'attribution des faces cristallographiques. Elles correspondent à des bipyramides allongées exposant les faces $\{101\}$. Cependant, puisqu'il s'agit de cristallites plus petites (la bipyramide en III.1.a par exemple), certains défauts apparaissent. Nous donnons un exemple sur la figure III.2.

Toutes les distances inter-réticulaires visibles sur les trois cristallites annotées en blanc correspondent à $\{101\}$. Une bipyramide parfaite sans troncature exposant uniquement des faces $\{101\}$ est observée sur le haut de l'image. La cristallite en bas de l'image, en revanche, montre un sommet en pointe et un sommet tronqué. L'angle montré par les traits bleus est mesuré à 111° quand l'angle théorique entre (101) et $(00-1)$ est de 111.7° , ce qui confirme l'attribution de $\{001\}$ aux sommets. Cette même cristallite montre un défaut de type « marche », qui pourrait correspondre à des fragments de $\{101\}$.

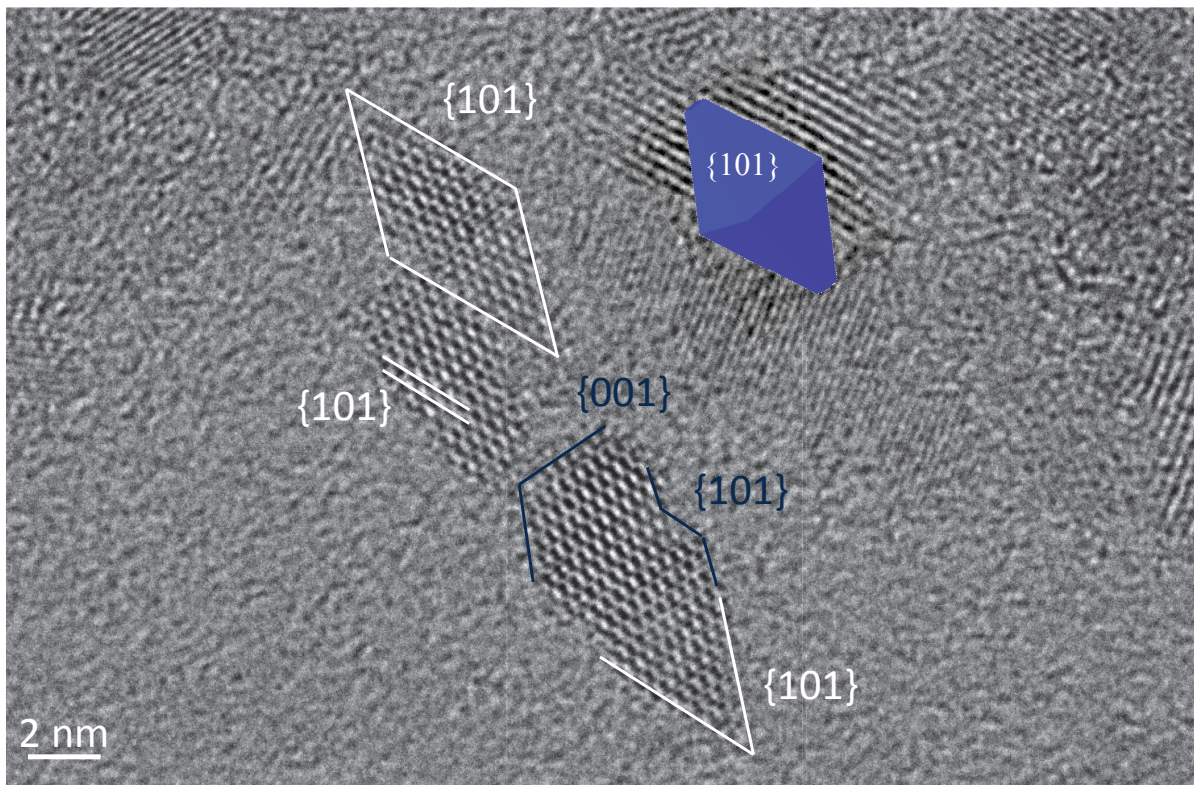


Figure III.2. Image HRTEM de *AGlu*

1.3. Faces exposées par ARods

Les particules *ARods* se présentent sous forme de bâtonnets nettement plus longs comparativement aux bâtonnets d'*AμW*, observables sur la figure III.3. Cependant, les traits pointillés sur la figure III.3.a montrent clairement que la nanoparticule est polycristalline. Les cristallites s'orientent pour former une nanoparticule allongée selon la direction $[001]$. La croissance de ces bâtonnets diffère donc de celle des bâtonnets d'*AμW*. A partir de cette direction de croissance et l'identification des plans réticulaires correspondant à la face $\{101\}$, les particules exposeraient latéralement la face $\{100\}$ (angle théorique entre (101) et (100) de $21,69^\circ$). L'image III.3.b montre que les particules

présentent en réalité de nombreuses marches. Celles-ci semblent correspondre à des successions de fragments de $\{101\}$ et $\{100\}$. Le sommet des cristallites peuvent correspondre à la face $\{001\}$ (90° entre $\{001\}$ et $\{100\}$). Ceci étant, les sommets représentent peu de surface pour une telle organisation des cristallites.

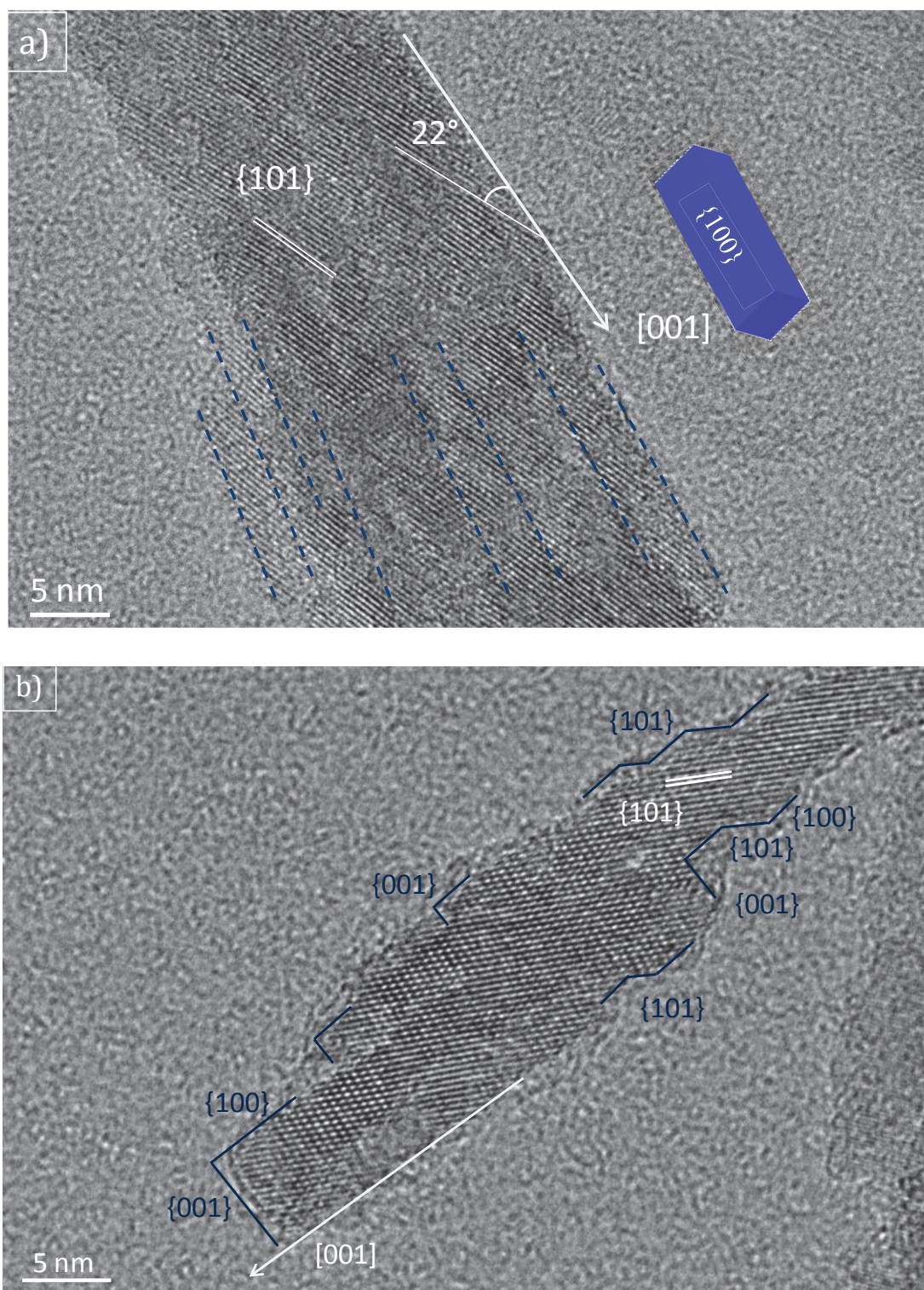


Figure III.3. Images HRTEM de ARods a) les traits pointillés bleus indiquent de possibles cristallites formant la nanoparticule b) les traits bleus indiquent des possibles marches ou sommets de cristallites

Finalement, si l'échantillon *ARods* présente une direction de croissance [001], la surface exposée ne semble pas nécessairement être la {100} mais probablement un mélange de {101} et {100} pour les faces latérales. Les sommets exposés, peu nombreux par l'arrangement des cristallites, correspondent à la face {001}.

1.4. Faces exposées par *ACubes*

La question de la nature des faces exposées par *ACubes* est difficile à traiter. L'image III.4.a montre une particule que l'on pourrait considérer comme « cubique » mais l'on voit sur ce cliché qu'il faut nuancer le terme et étudier de façon plus détaillée sa morphologie.

Les distances inter-réticulaires observées correspondent à la famille de plans {101}, ce qui est confirmé par l'angle de 82° entre ces plans (angle théorique entre la face (101) et (011) de 82,2°). Ceci permet de déterminer deux géométries de cristallites possibles. La première représentée par le pavé droit en bleu exprime une combinaison de faces {001} et {100}. Cependant, il n'est pas possible d'exclure des faces {101} latérales pour fermer alors une bipyramide tronquée très aplatie. Pour les deux hypothèses, la face {001} est surexprimée par rapport aux autres morphologies, ce qui était l'objectif de cette synthèse. Il n'a pas été possible d'utiliser des différences de contraste sur les images HRTEM pour aider à la détermination de la morphologie.

Des coins sont observés sur la particule de la figure III.4.a., que l'on ne peut pas faire correspondre à l'expression de faces cristallographiques avec certitude. De plus, certaines particules de l'échantillon semblent beaucoup plus arrondies comme pour la particule observée figure III.4.b.

Une première hypothèse est qu'une partie des particules a en fait une forme de bipyramide tronquée proche de celle observée pour l'échantillon *AGlu*, dont la projection 2D serait proche du losange (voire du carré pour le cas particulier d'une bipyramide posée sur son sommet). Nous avons écarté cette hypothèse pour deux raisons. La première est qu'il serait très surprenant de n'observer sur la grille de microscopie aucune disposition de bipyramide qui permettrait de confirmer cette morphologie, comme cela a été le cas pour *AGlu* ou *AμW* (ainsi que pour de nombreux autres échantillons étudiés au cours de ce travail). La seconde est que nous avons réalisé la tomographie de l'échantillon (tilt de l'angle entre la grille et l'axe du faisceau d'électrons : entre -60 et 60°). Les images correspondantes reportées en SI de la publication suivante montrent que les particules qui ne semblent pas parfaitement cubiques sont en réalité davantage « ovoïdes » mais non pyramidales.

Une seconde hypothèse est que les coins des particules observées ainsi que les faces exprimées dans les particules plus ovoïdales correspondent à des faces d'indices de Miller plus élevés. La figure III.4.c et III.4.d montrent 2 modèles de particules obtenues dans la littérature et exposant ces faces cristallographiques plus réactives. Il est cependant impossible de les déterminer dans notre cas devant la diversité des projections obtenues.

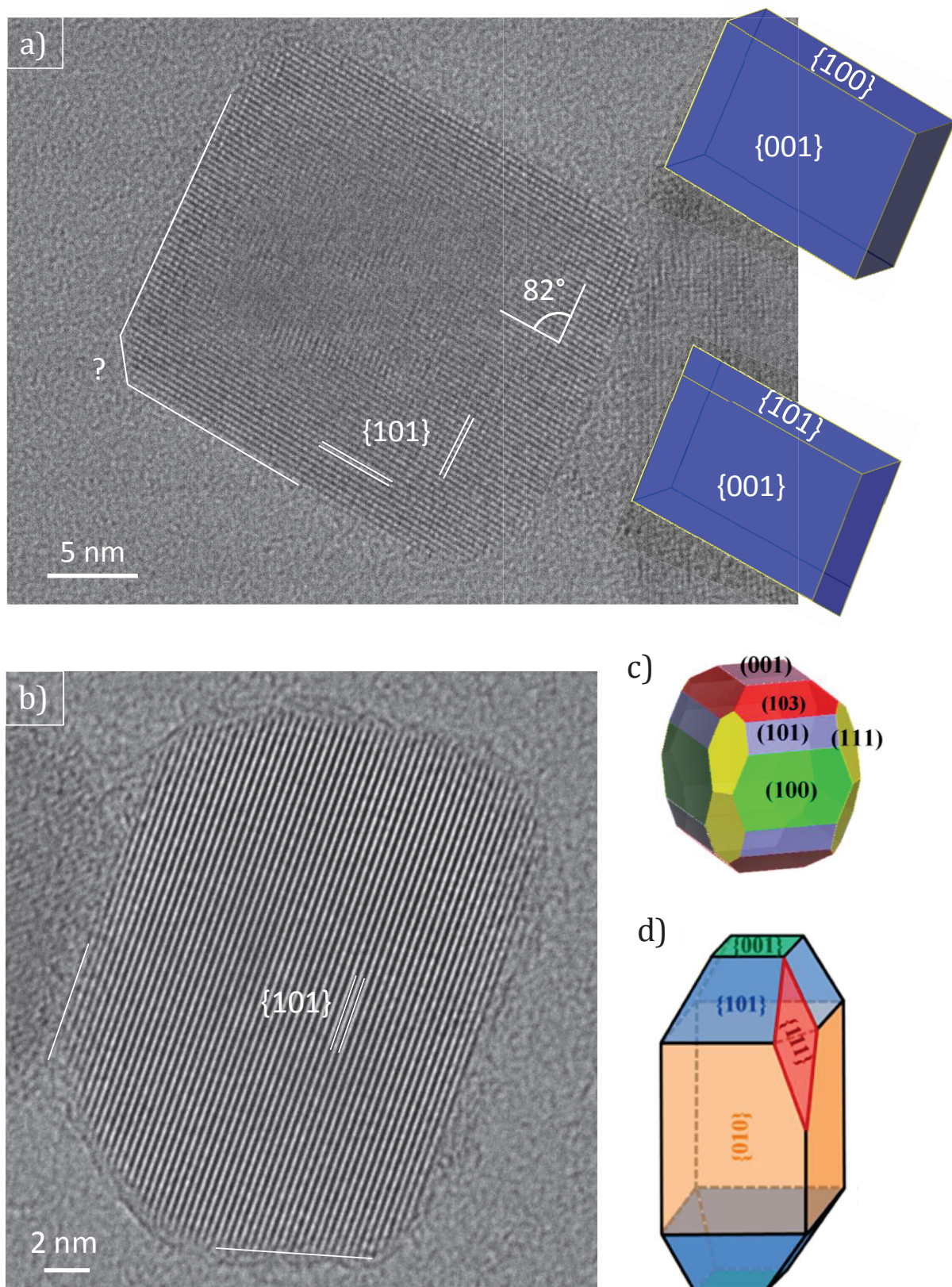


Figure III.4. Images HRTEM de *ACubes* a) 2 géométries de conformation possibles représentées en bleu b) exemple de particule non indexée c) Géométrie de particule exposant des faces {103} et {111} reportée par *Raybaud&al.*¹ d) Géométrie de particule exposant des faces {111} reportée par *Ye&al.*²

L'apparition de faces réactives peut apparaître surprenante puisque nous ne les observons pas pour les autres morphologies proposées. Cependant, la face {001} est la face la plus réactive des trois faces communément les plus observées et est donc potentiellement plus prompte à se reconstruite.

Gao&al. reporte par exemple que la face {001} peut se reconstruire en marches {103} dans des conditions d'ultravide.³ Même si nous ne sommes pas dans de telles conditions, il est possible de se demander si le traitement après synthèse ne risque pas de modifier la nature des surfaces exposées par les particules. Le lavage des particules après synthèse inclut notamment deux étapes de lavage avec de l'acide nitrique 3 mol.L⁻¹ et avec de la soude 1 mol.L⁻¹. L'étape de séchage de la poudre peut aussi avoir une influence sur la surface des particules.

Nous avons donc réalisé la même synthèse que pour le protocole *ACubes* mais en lavant seulement à l'acide nitrique 3 mol.L⁻¹ puis à l'eau. Une image TEM des particules obtenues est reportée figure III.5.

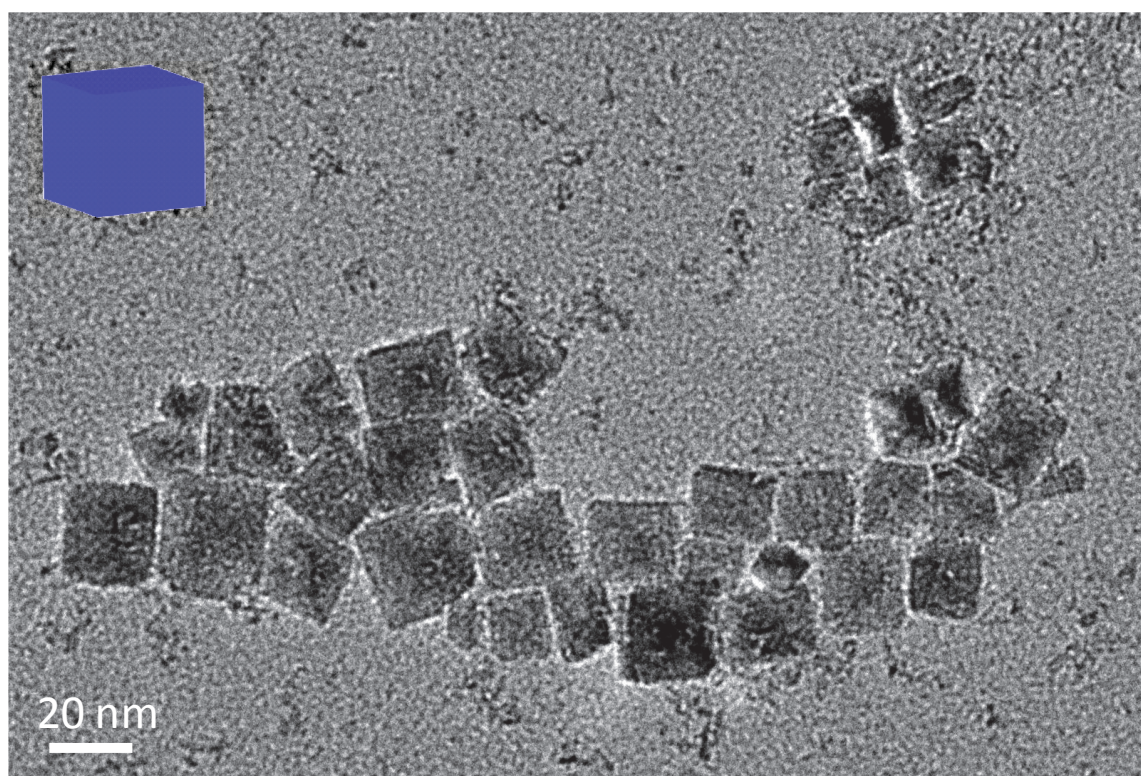


Figure III.5. Images TEM d'ACubes avec un lavage des particules réduit à HNO₃ puis eau

Nous observons sur le cliché des particules nettement mieux facettées que sur l'image TEM reportée au chapitre 1. L'analyse de cet échantillon permet définitivement de rejeter l'hypothèse de particules bipyramidales et confirme que le contrôle morphologique est détérioré par les étapes de lavage. La morphologie des particules présentant les faces réactives {001} a été modifiée.

Cependant, l'échantillon *ACubes* présente également une activité photocatalytique très réduite du fait de la présence de molécules organiques, notamment l'acide oléique, qui reste adsorbé malgré les étapes de lavage. Il faut donc trouver un équilibre entre l'obtention d'une face réactive exprimée grâce à l'adsorption de molécules organiques et leur élimination qui génère des reconstructions de la surface. Un travail centré sur l'influence des lavages (initié sur *AGlu-3w* et *AGlu-8w* dans la publication 2) est donc nécessaire pour obtenir le meilleur compromis.

1.5. Bilan des faces exposées par les particules

L'analyse HRTEM des particules modèles révèle que les faces exposées ne sont pas exclusivement celles attendues, même pour des protocoles dérivés de la littérature. Ce travail d'analyse des faces exposées est pourtant essentiel pour la compréhension de leurs propriétés photocatalytiques.

Comme il est possible de fermer une cristallite à partir de faces {101} exclusivement, l'étude de la face {101} est possible avec l'échantillon *AGlu*. La réactivité de la face {100} peut être étudiée grâce aux échantillons *AμW* et *ARods*. Cependant, dans les deux cas, la face {100} n'est pas obtenue de façon exclusive. Ceci étant, il est intéressant de comparer les deux échantillons entre eux puisqu'ils présentent des cristallites en forme de bâtonnets (d'une taille comparable) mais avec un axe de croissance différent. Enfin, la face {001} n'est réellement observable que sur *ACubes*, mais en présence de molécules organiques résiduelles et une morphologie moins bien définie. Cependant, les propriétés spécifiques d'adsorption de la RhB sur cet échantillon ainsi que la meilleure efficacité en DSSC poussent à prolonger l'étude sur cet échantillon. Les échantillons choisis permettent donc d'établir des particules présentant des morphologies différentes et donc exposant des faces cristallographiques bien différentes.

Une fois les faces exposées définies, nous allons reprendre les résultats de photocatalyse obtenus au chapitre 2 pour en comprendre la réactivité. Nous avons vu que la dégradation de la RhB pouvait être directe (oxydation par les trous en surface des particules d'anatase) ou indirectes (oxydation par le radical HO•). Les mécanismes impliqués seront différents dans chaque cas.

Nous commencerons par envisager la dégradation de la RhB par un mécanisme direct. Dans ce cas, l'adsorption du colorant sur les nanoparticules d'anatase est de première importance. La RhB s'adsorbe sur les surfaces de TiO₂ *via* les sites acides, que ce soit par la fonction carboxylate ou le doublet non liant d'un azote. Il faut donc utiliser un outil nous permettant de caractériser expérimentalement l'acidité de surfaces des particules.

2. La FT-IR *in situ* : sonder l'acidité des particules

La caractérisation complète de l'acidité des particules d'anatase est difficile et nous allons voir qu'elle demande une complémentarité de méthodes. En effet, il ne s'agit pas ici d'observer des différences de pH des suspensions. Nous avons vu au chapitre 2 que cela nuirait d'ailleurs à la compréhension des mécanismes. La dispersion des particules modèles dans la solution de RhB conduit à un pH de $3,2 \pm 0,1$. Or, ce n'est pas parce que ces suspensions imposent la même acidité que la nature et l'acidité des sites sont identiques.

Il faut donc une technique expérimentale donnant accès à la nature et à la force des sites acides de chaque morphologie d'anatase au moins de manière qualitative. Pour cela, nous avons réalisé l'étude en FT-IR *in situ* des poudres correspondant aux morphologies modèles d'anatase ainsi que le suivi par cette même méthode de la thermodésorption de la pyridine. Ces analyses ont été menées au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen en collaboration avec Valérie Ruaux, Laurence Mariey et Françoise Maugé.

La spectroscopie infrarouge peut nous fournir trois types d'informations.

Tout d'abord on peut examiner la région correspondant aux modes de vibration des groupes hydroxyles de surface. Pour analyser ceux-ci, nous nous sommes appuyés sur les travaux de *Arrouvel & al.*⁴ Les auteurs reportent dans une même publication les résultats d'études expérimentales comparés à des calculs DFT permettant de prévoir la position en nombre d'onde des groupes hydroxyles associés aux faces cristallographiques de l'anatase. Nous reportons les valeurs sur le tableau Fig. III.6. Rappelons que l'on appelle μ_n -OH un hydroxyle de surface lié à n atomes de Ti. Dans la publication 4, nous discutons donc de la position des groupes hydroxyles obtenue pour chaque morphologie et les comparons à ces valeurs.

OH type	Orientation	θ_{hkl} ($\text{H}_2\text{O nm}^{-2}$)	d_{OH} (Å)	ω_{calc} (cm^{-1})	ω_{exp} (cm^{-1})
Ti _V - μ_1 OH	(001)	$\theta_{001} = 1.7$	0.988	3760	3730–3742
Ti _V - μ_1 OH		$\theta_{001} = 3.5$	0.989	3746–3751	
Ti _V - μ_1 OH	(110)	$\theta_{110} = 3.8$	0.990	3728	3725
Ti _{VI} - μ_1 OH ₂	(100)	$\theta_{100} = 8.2$	0.992	3710	3715
Ti _{VI} - μ_1 OH		$\theta_{100} = 8.2$	0.992	3688	3690
Ti _{VI} - μ_1 OH ₂	(101)	$\theta_{101} = 10.1$	0.993	3665	3620–3680
Ti _{VI} - μ_1 OH ₂		$\theta_{101} = 10.1$	0.994	3646	
Phys. H ₂ O		$\theta_{101} = 10.1$		2950–3253	3300
Ti _V - μ_1 OH ₂ /	(101)	$\theta_{101} = 10.1$	0.990	1565–1646	1600–1640
phys. H ₂ O					
Ti _{VI} - μ_1 OH ₂ /	(100)	$\theta_{100} = 8.2$	0.990	1578–1648	
phys. H ₂ O					

Figure III.6. Attribution des bandes de vibration et positions en nombre d'onde déduites de la littérature (ω_{exp}) comparées aux positions obtenues par modélisation DFT des surfaces (ω_{calc}).⁴

La FT-IR permet également de vérifier la présence, voire d'identifier les molécules organiques résiduelles (ainsi que de l'eau physisorbée) à la surface des morphologies modèles d'anatase.

Enfin, la FT-IR *in situ* est utilisée afin de suivre la désorption en température d'une sonde basique, la pyridine. Cette technique a été utilisée avec diverses sondes pour analyser l'acidité de surfaces de nombreux solides.^{5–9} En 2011, *Tamar Saison* confirme deux mécanismes différents de dégradation de la RhB (photocatalyse et photosensibilisation) selon la composition du matériau à base de bismuth (photocatalyseur absorbant la lumière visible), montrant l'apport de la FT-IR pour la compréhension des mécanismes photocatalytiques.¹⁰

Le principe de la manipulation est le suivant (les détails techniques sont reportés dans la publication 4). La poudre de nanoparticules de TiO₂ est pressée pour former une pastille. La pastille est ensuite placée dans un bâti en verre qui permet l'introduction de la sonde chimique, le contrôle du vide et le chauffage de la pastille. Dans un premier temps, la pastille est chauffée à 200 °C sous vide secondaire (la phase d'« activation » de l'échantillon, un premier spectre est mesuré qui sera ensuite soustrait aux spectres de désorption de la pyridine) puis on introduit en excès la pyridine (sonde des sites acides) afin de saturer la surface des particules. On place l'échantillon sous vide primaire puis secondaire et enfin on chauffe progressivement afin de provoquer la désorption de la pyridine. Des spectres IR sont enregistrés en continu après la phase d'activation.

Il est possible de mesurer par IR des bandes correspondant à l'adsorption de nombreux modes de vibration de la pyridine. Dans cette étude, nous nous limiterons essentiellement aux modes ν_{8a} et ν_{19b} parmi plusieurs autres¹¹ car ils permettent une description complète de l'acidité des sites sur TiO_2 .^{7,8} La pyridine peut s'adsorber en formant 4 types de liaisons différentes, ce qui a un effet sur la position en nombre d'ondes des modes de vibrations ν_{8a} et ν_{19b} .

La liaison la plus faible que l'on peut sonder est la physisorption de la pyridine sur la surface du dioxyde de titane. La physisorption est cependant délicate à caractériser de par la nature même de l'interaction faible qu'elle suppose (liaisons de Van der Waals). Une bande $\nu_{19b} \approx 1440 \text{ cm}^{-1}$ peut correspondre à la signature de pyridine physisorbée.^{12,13}

La pyridine peut se lier cependant plus fortement sur deux types de sites acides : les sites acides de Lewis (susceptible d'accepter un doublet électronique) et sur les sites acides de Brønsted. Selon la force du site acide de Brønsted, il est possible de distinguer deux modes d'adsorption de la pyridine, reportés en figure III.7. Le tableau présenté en III.7.d. reprend les positions attendues des modes de vibration : en vert les bandes dont l'étude nous est accessible, en rouge celles qui sont partiellement inexploitable à cause de la présence de molécules organiques résiduelles empêchant des mesures précises ou du recouvrement des bandes dues à plusieurs modes.^{7,10,12}

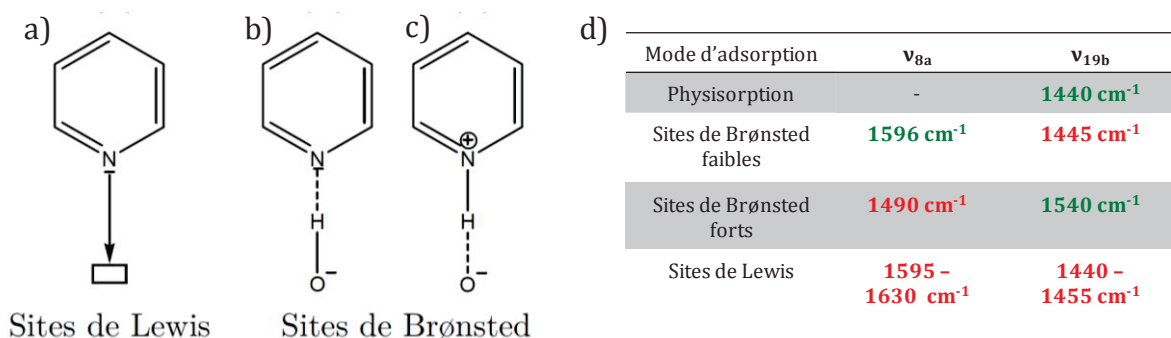


Figure III.7. a) Représentation d'un site acide de Lewis b) d'un site de Brønsted faible c) d'un site de Brønsted fort d) Tableau récapitulatif des positions usuellement exploitées par site et mode de vibration

La valeur du nombre d'onde correspondant au mode ν_{8a} est représentatif de la force du site acide de Lewis : plus le site est acide et plus le nombre d'onde correspondant est élevé.¹⁴ Ainsi, il est possible de discuter non seulement quantitativement de la pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis mais aussi de décrire qualitativement la force de ces sites. On remarque cependant que cette région n'est pas utilisable sur certains échantillons. *Leclerc&al.* ont montré que la vibration du mode ν_{8a} pouvait être directement corrélée à la bande ν_{12} .¹⁵ Nous avons pu vérifier cette corrélation sur les échantillons ne présentant pas de résidu organique. Ainsi, la bande vibrationnelle autour de 1040 cm^{-1} permet de discuter des sites acides de Lewis.

Nous ne décrivons pas de façon aussi avancée les sites de Brønsted moins présents et moins acides que ceux de Lewis. Ceci rejoint les conclusions de l'étude de *Busca&al.* montrant que l'acidité de Brønsted est difficilement observable avec la pyridine adsorbée sur TiO_2 .⁷

L'étude des sites acides est particulièrement intéressante dans le cas de la dégradation directe de la RhB pour laquelle l'adsorption du colorant est importante. Cependant, ce n'est plus valable dans le cas d'une dégradation indirecte du polluant qui fait essentiellement intervenir la production de ROS.

Ainsi, une étude RPE permettant de quantifier la production de ROS pour les différentes morphologies modèles d'anatase a été menée.

3. *La RPE : Evaluer la production de ROS*

La génération de ROS par le semi-conducteur dépend de sa capacité à oxyder le dioxygène pour former $O_2^{\bullet-}$ et réduire l'eau pour former HO^{\bullet} (cf Chap. 2 pour l'ensemble des mécanismes). Or, cela dépend de la position de la BC et BV du semi-conducteur par rapport aux potentiels standards des couples $O_2/O_2^{\bullet-}$ (-0,33 V) et HO^{\bullet}/H_2O (2,72 V).¹⁶ Nous avons mesuré la largeur de la bande interdite par réflexion diffuse pour chaque morphologie d'anatase (méthode et résultats reportés en annexe). A partir de ce gap, il est alors possible d'estimer les positions du haut de la BV et bas de la BC selon un modèle empirique. Les positions montrent que la production des deux radicaux est possible pour toutes les morphologies. Les écarts de gaps entre les morphologies sont cependant trop faibles (par rapport aux erreurs de mesure et à la non prise en compte de l'acidité de la suspension sur les valeurs des positions) pour expliquer des différences de production de ROS.

Le TiO_2 permet donc la création de radicaux sous irradiation UV. Cependant, il n'est pas possible de détecter directement par RPE les radicaux HO^{\bullet} et $O_2^{\bullet-}$ car leur temps de vie est trop court (de l'ordre de la nano à milliseconde en fonction du milieu¹⁷) pour pouvoir réaliser la mesure.

Nous utilisons donc une technique de détection indirecte par RPE en utilisant des piègeurs de radicaux. Le piègeur de radical est introduit dans le milieu afin de réagir avec les radicaux libres pour former un adduit (ou produit d'addition de spin), plus stable. Cette technique a notamment été utilisée pour la production de radicaux par le TiO_2 ¹⁸⁻²⁰ et le ZnO .^{21,22}

L'un des piègeurs de radicaux les plus utilisés est le DMPO (5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide) qui réagit rapidement¹⁸ ($k \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) avec le radical hydroxyle pour former l'adduit $\bullet\text{DMPO-OH}$ (figure III.8.a), dont le temps de demi-vie est de l'ordre de quelques minutes.^{23,24} Il peut également réagir avec $O_2^{\bullet-}$ pour former l'adduit $\bullet\text{DMPO-OOH}$, qui se transforme rapidement (temps de demi-vie de l'ordre de la minute)²³ en $\bullet\text{DMPO-OH}$.²⁵ Ce piègeur permet donc de sonder les deux types de radicaux mais ne permet pas de les distinguer. Le signal RPE correspond à un doublet de doublet avec effet de toit, dont les 4 raies présentent les rapports d'intensité 1 : 2 : 2 : 1. En effet, l'électron célibataire porté par l'oxygène en α de l'azote est couplé avec l'azote (constante hyperfine $a_N=15,05 \text{ G}$) puis avec l'hydrogène en β ($a_H=15,05 \text{ G}$).²³ Un exemple de spectre mesuré est représenté figure III.9.a. Dans la publication suivante est reportée l'analyse RPE de la production de radicaux hydroxyles par les particules d'anatase modèles.

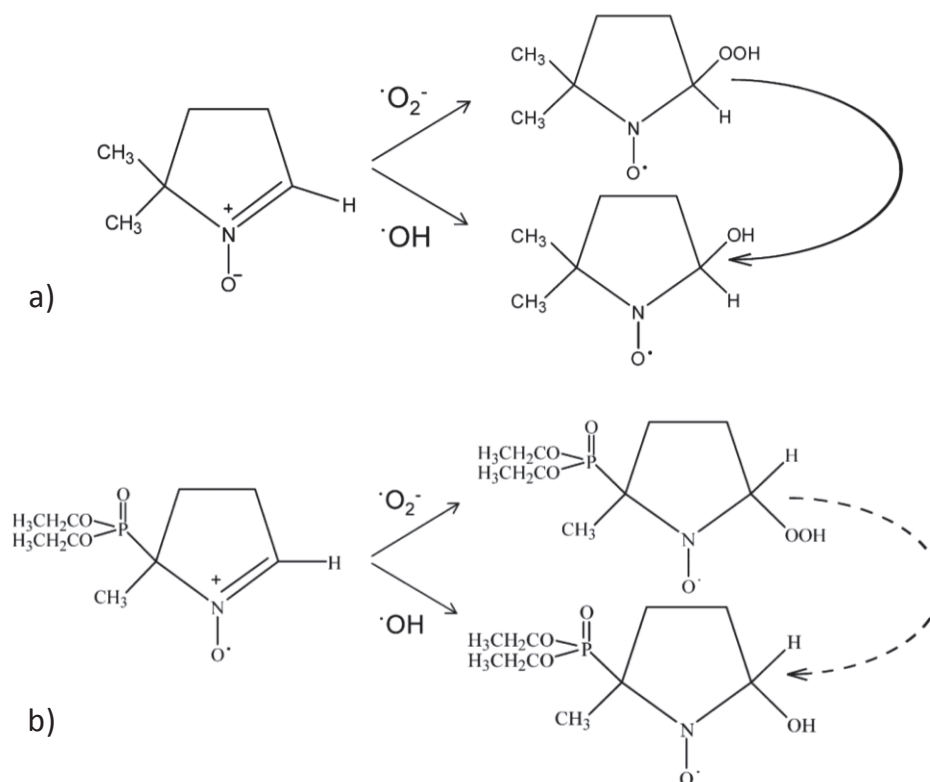


Figure III.8. Les piégeurs de radicaux DMPO a) et DEPMPO b) réagissant avec les radicaux hydroxyles et superoxydes. La flèche en trait plein indique une réaction rapide, en pointillées une réaction potentielle.²⁵

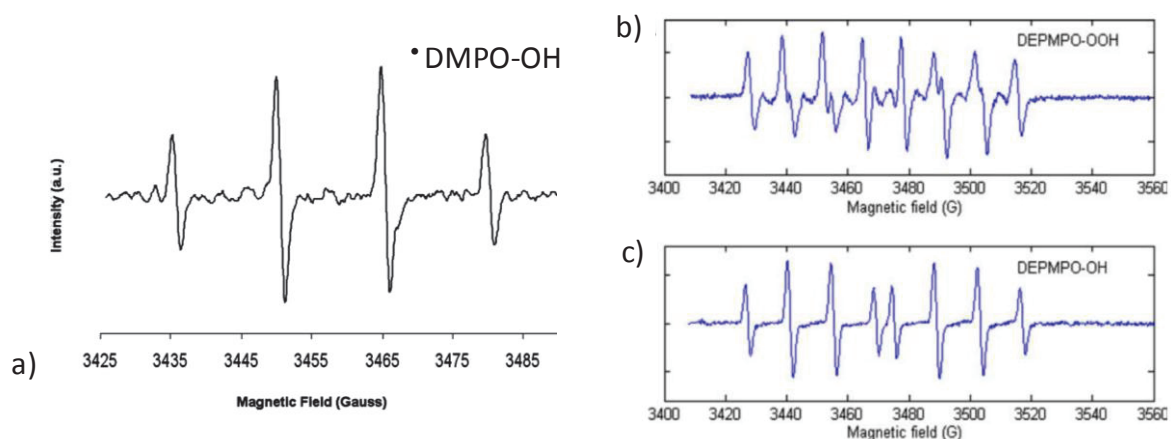


Figure III.9. a) Exemple de spectre correspondant à $\cdot\text{DMPO-OH}$ ²¹ b et c) Exemple de spectres pour les deux espèces radicalaires stables obtenues avec le piégeur DEPMPO.²⁶

Pour pouvoir observer plus spécifiquement la présence de radicaux superoxydes, le piégeur DEPMPO est utilisé (Fig. III.8.b et 9.b/c).^{19,21,22} Ce piégeur présente des constantes de vitesse de réaction avec les radicaux du même ordre de grandeur que le DMPO pour le $\text{HO}\cdot$ et cinq fois plus grande pour le $\text{O}_2^{\cdot-}$.^{24,27} En revanche, par un effet de blindage dû au groupement phosphoryle, il permet une stabilisation forte de l'adduit $\cdot\text{DEPMP-OOH}$ qui ne se transforme pas spontanément et rapidement en radical hydroxyle (temps de demi-vie de quelques dizaines de minutes²⁴).²⁵ Cependant, la présence des deux adduits complique l'analyse spectrale.

Nous n'avons pu réaliser de comparaison exploitable sur la production de superoxydes à cause de signaux trop bruités. De plus, une étude plus complète (notamment en augmentant les concentrations en DEPMPO) et des tests de reproductibilité sont nécessaires pour établir, comme avec le piègeur DMPO, une comparaison fiable. Ceci étant, les tendances pour les pics correspondant à l'adduit \bullet DEPMPO-OH sont les mêmes que pour \bullet DPMPO-OH. Certains signaux obtenus pourraient indiquer la présence de l'adduit \bullet DEPMPO-OOH mais cela reste conjecturel. Un exemple sur le P25 (pour lequel le rapport signal sur bruit est le meilleur) est reporté sur la figure III.10.

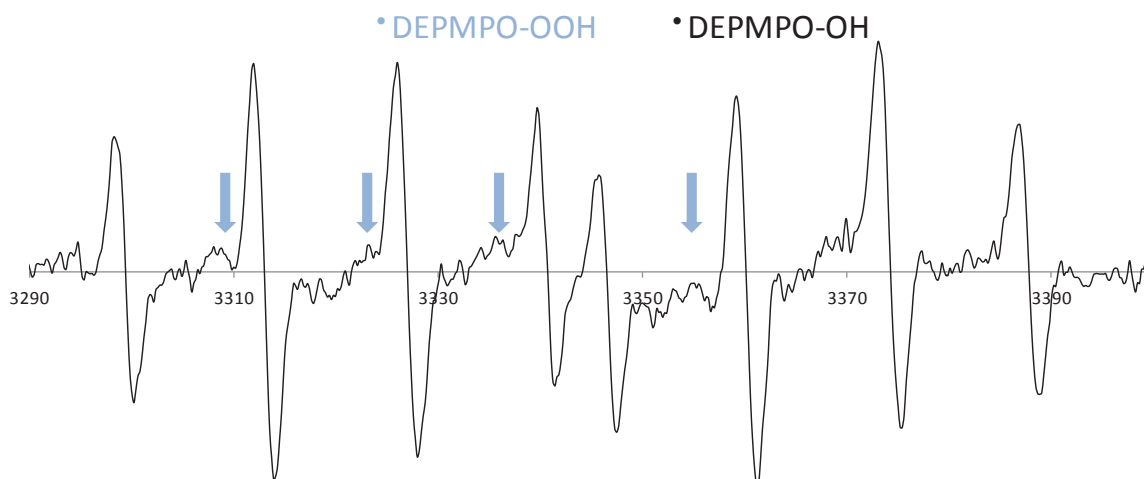


Figure III.10. Spectre mesuré pour le piègeur DEPMPO pour P25. Les pics intenses correspondent à \bullet DEPMPO-OH, les flèches indiquent des positions pour lesquelles \bullet DEPMPO-OOH peut être observé

Enfin, nous avons utilisé une technique expérimentale dans les publications 1 et 2 que nous n'avons pour le moment pas présentée. La conductivité micro-onde résolue en temps (TRMC) permet l'étude de la génération et recombinaisons des porteurs de charges.^{28,29} Elle consiste en l'irradiation sous lumière UV ainsi qu'une irradiation micro-ondes des échantillons. L'irradiation UV permet la génération des porteurs de charge et n'est opérée qu'au début de la mesure. Une partie de la puissance micro-ondes incidente est absorbée par les porteurs de charge en volume et en surface. C'est l'absorption des micro-ondes par les porteurs de charge de l'échantillon qui est donc mesurée en TRMC.

Ainsi, elle peut permettre d'expliquer les quantités de ROS produits, dépendants de la réactivité des porteurs de charge en surface des particules. Par exemple, *Guascito&al.* ont combiné les résultats obtenus en RPE et TRMC pour expliquer les propriétés photocatalytiques (dégradation du 4-nitrophénol sous irradiation UV) de particules de TiO_2 sensibilisées par des porphyrines grâce à la quantité et à la durée de vie des porteurs de charge générés.³⁰ *Colbeau-Justin&al.* ont montré que les temps de vie des porteurs de charge générés pour la structure anatase étaient plus longs que ceux générés par des particules de rutile, ce qui pouvait expliquer la meilleure activité photocatalytique (dégradation du phénol sous irradiation UV) des particules d'anatase.³¹ Enfin, *Boujday&al.* ont utilisé la TRMC pour étudier l'influence de la taille et du séchage supercritique de particules de TiO_2 , directement corrélés à la dégradation du phénol sous lumière UV.³²

Les résultats TRMC obtenus sur l'échantillon *AGlu* permettent d'expliquer la moins bonne activité de ce photocatalyseur par rapport au *P25* (cf Chap. 2). En effet, dans le cas d'un mécanisme indirect de dégradation comme celle du phénol, la génération et les temps de vie des porteurs de charge formant les ROS en surface sont des étapes critiques. Il est donc possible de corrélérer l'étude de la production

de ROS en RPE, les résultats en TRMC et la photocatalyse de polluants dont le mécanisme de dégradation est indirect (comme pour le phénol et leurs dérivés, ce qui justifie les trois exemples d'études TRMC sur TiO_2 cités).

4. Eléments de compréhension de l'activité photocatalytique des échantillons d'anatase

Nous avons désormais les outils expérimentaux nécessaires à la compréhension des résultats photocatalytiques présentés dans le chapitre 2.

4.1. Publication 4. Morphological Control of Anatase (TiO_2) Nanoparticles: Tuning the Surface Properties to Obtain Efficient Photocatalysts

La publication permet de reprendre les résultats de photocatalyse du chapitre 2 en utilisant la connaissance des surfaces obtenues par HRTEM pour discuter de l'influence du contrôle morphologique. Le mécanisme de dégradation de la RhB est étudié par la complémentarité des méthodes FT-IR et RPE.

Les renvois des figures en SI de la publication correspondant à des figures présentées dans le manuscrit sont indiqués en bleu dans le texte.

Morphological Control of Anatase (TiO₂) Nanoparticles: Tuning the Surface Properties to Obtain Efficient Photocatalysts

**Fabien Dufour^{1,2}, Stéphanie Pigeot-Remy¹, Olivier Durupthy^{*1}, Sophie Cassaignon¹,
Sarah Kethoun¹, Valérie Ruaux³, Stéphane Torelli⁴,
Laurence Mariey³, Françoise Maugé³, Corinne Chanéac¹**

¹ UPMC Univ Paris 06, UMR 7574 Chimie de la Matière Condensée de Paris ; CNRS, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris ; Collège de France, UMR 7574 Chimie de la Matière Condensée de Paris - Collège de France

² Laboratoire de Chimie Physique Théorique, Université de Liège, 4000 Liège, Belgique

³ Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 14050 Caen, France

⁴ iRTSV/LCBM, CEA Grenoble, 38053, Grenoble, France

Chemistry of Materials

Submitted: August 2013

Abstract

The richness of titanium dioxide sol-gel syntheses described in the literatures provided a set of four different morphologies of pure anatase nanoparticles to study the impact of the exposed surfaces on the photocatalytic efficiency of the corresponding material. The selection of the experimental parameters such as the temperature, the heating method or organic additives allowed the synthesis of phase pure materials with significantly different shapes. A thorough microscopic study of these particles gave the exposed crystallographic faces. The photocatalytic activity of the different materials was studied on the degradation of the Rhodamine B dye under UV-light and significantly different behaviors were observed. In the applied photodegradation conditions, two of the studied samples were showed to be more efficient than the reference photocatalyst P25. The rationalization of these results was done through the study of the oxide surface properties, using FT-IR spectroscopy with pyridine as a surface probe. The most efficient photocatalyst for Rhodamine B degradation was found to be the morphology presenting the stronger acidic surface sites. When correlated to an EPR analysis of photogenerated radicals under UV light for the different morphologies the photocatalytic degradation of Rhodamine B on anatase can be mainly associated to direct surface interaction favored on the acidic sites of the {101} surfaces of anatase.

Introduction

Titania (TiO₂) is a key industrial material used in a large span of application and more specifically, it is widely studied for its photoelectronic properties.¹⁻⁴ The anatase metastable phase is generally proposed as the most efficient polymorph for applications such as dye sensitized solar cells⁵ and photocatalysis.^{6,7} Thanks to the expression of relatively low energy surfaces, anatase is actually the most stable TiO₂ structure for small nanometric size⁸ and can be prepared using various low temperature syntheses methods.¹ An impressive number of different experimental conditions gave rise to a whole zoology of nanoparticles morphologies from classical truncated square bipyramids,

to rods, needles, cubes, squares plates, belts or even hollow rods. Most of them were evaluated in terms of photocatalytic efficiency more or less accurately sometimes using different pollutants and different experimental degradation conditions. Yet, in most studies, a clear correlation between the obtained morphology and the photocatalytic efficiency is not given. This is most of the time due to a lack of interest to the role played by the surface in the photocatalytic process and consequently to the absence of its careful description. In specific systems such as anatase nanoplatelets exposing mainly {001} faces it is still not completely clear whether the good activity is due to the presence of the high energy surface itself or to the fluoride leftovers on that surface due to the preparation method. Moreover, the comparison of different anatase morphologies whose photocatalytic efficiencies are described in different articles is impossible due to the large differences in the photocatalysis procedure. The influence of the exposed crystallographic faces, and thus the influence of the particles morphology, on the photocatalytic properties remains unclear.⁹

The photocatalytic degradation of a pollutant is a multi-step process in which the structural characteristics of the materials may impact differently. Indeed, electrons and holes must first be efficiently photogenerated within the bulk material and migrate to the surface where they are likely to react. The anatase structure is efficient in producing those charge carriers but their surface or bulk recombination and their surface trapping may depend on the crystalline quality and the particles shape.¹⁰ In a second step, surface reactions involving those charge carriers may proceed directly with the pollutant present at the surface or with intermediate molecules such as water or solubilized oxygen to yield active radicals that are prone to degrade pollutants near to the surface. Again, the relative reactivity of the exposed surfaces impacts the global efficiency of the photocatalytic material.

The aim of the present study is to provide a detailed correlation between the photocatalytic efficiency of different anatase morphologies on the same photocatalytic test and their surface characteristics. The sol-gel syntheses^{11,12} were used to prepare pure anatase nanoparticles with a good structural and morphological control. The focus was led on particles synthesized in water as reacting medium. The Rhodamine B degradation was chosen as photocatalytic test in the present for it is easy to handle, commonly used in the literature and it may involve direct surface reactions. The secondary objective of this article is to demonstrate it is possible to improve the photocatalytic efficiency of pure anatase nanoparticles for one pollutant in a significant way only by changing the nature of the exposed surfaces.

Therefore, a fine characterization of four anatase particles morphologies was achieved using high-resolution transmission electron microscopy analyses. The photocatalytic efficiencies of the selected samples for the degradation of the Rhodamine B dye under UV light are presented. These efficiencies were enlightened by a surface study by *in situ* Fourier transformation spectroscopy (FT-IR) using pyridine as basic probe and trough electronic paramagnetic resonance (EPR) detection of photogenerated radicals. The influence of the surface properties on the degradation of Rhodamine B is rationalized.

Experimental section

All chemicals were analytic grade reagents used without further purification (the oleic acid from Sigma is at 90%_w purity). TiO₂ nanoparticles syntheses were carried out using the sol-gel approach. As a reference, P25 nanoparticles from Evonik were used as received.

Syntheses

AμW. The synthesis is reported in details in a previous work.¹³ A Ti⁴⁺ stock solution ([Ti^{IV}] = 1.0 mol.L⁻¹) was prepared by dilution of the TiCl₄ precursor in a HCl (3 mol.L⁻¹) solution. Then, 30 mL of the stock solution were introduced into water (100 mL Milli-Q) and the pH of the solution was set to 6 by addition of the appropriate amount of sodium hydroxide solutions (0.1 < [NaOH] < 6.0 mol.L⁻¹). The final volume of the sample was completed to 300 mL with water. A white precipitate immediately appeared and aliquots of this suspension were transferred to Teflon cups. The Teflon cups were sealed in autoclaves and placed at 200 °C in a microwave oven (Synthos3000, Anton Paar) for 2 h.

AGlu. The synthesis adapted from the procedure reported by *Durupthy&al.* is almost similar to the previous one.¹⁴ In addition to the 30 mL of Ti^{IV} stock solution, 1.98 g of glutamic acid (GA) was introduced under stirring into 100 mL of water in order to obtain a [GA]/[Ti] ratio of 0.5. The pH of the solution was then set to 4 by addition of sodium hydroxide solutions and the sample volume was completed to 300 mL with water. A white precipitate immediately appeared and aliquots of this suspension were placed in a closed glass vessel at 120 °C in an oven for 48 h.

ARods. The synthesis of TiO₂ nanorods was adapted from *Sugimoto&al.*¹⁵ Titanium isopropoxide (TIPO, 6.9 mL) was mixed with triethanolamine (TEOA, 6.7 mL) under stirring in a closed flask and the volume was completed to 30 mL with deionized water. Then, 1.4 mL of ethylenediamine was added. The measured pH was close to 10. Finally, water was added under stirring to complete the volume to 100 mL. A first aging-step, leading to the formation of a gel, was carried out by heating the closed flasks in an oven at 100 °C for 24 h. The resulting gel was poured into Teflon-lined autoclaves for a second aging step at 140 °C for 72 h.

ACubes. The synthesis of anatase cube-shaped nanoparticles was adapted from *Sugimoto&al.*¹⁵ TIPO (21.0 mL) was mixed with TEOA (20.3 mL) under stirring and the resulting solution was completed to 150 mL with water. 2.8 g of oleic acid previously added in 50 mL of water was mixed with the 150 mL of stock solution under constant stirring. A further addition of 50 mL of water was then supplied. The pH of the solution was found to be close to 10.5 and was adjusted if necessary to this value with HClO₄ or NaOH solutions. Finally, water was added up to a volume of 300 mL. A first aging-step, leading to gel formation, was carried out by heating the closed flask in an oven at 100 °C for 24 h. The resulting gel was poured into Teflon-lined autoclaves for a second aging-step at 140 °C for 72 h.

The resultant precipitates of the whole as-synthesized oxide materials were collected by centrifugation, washed first with water, then with nitric acid (3 mol.L⁻¹) and one last time with water. For the *AμW* samples, enhanced wash was used in addition to the already described one: ethanol (96 %_{vol}), NaOH (1 mol.L⁻¹), water, HNO₃ and finally water washing steps were added. The obtained powders were then centrifuged and dried under a dry airflow overnight. All the centrifugation steps are performed at 29 000 RCF during 20 min.

Characterization

X-ray diffraction (XRD) measurements. The phase and size distribution analyses of TiO₂ powders were performed with a Bruker D8 X-ray diffractometer operating in the Bragg-Brentano reflection mode equipped with a nickel filter to select the Cu-K_α radiation. The data were collected in the 2θ = 10–70° range with 0.05° steps. Pattern analyses were performed using EVA software (Bruker AXS) and the

ICDD DD View PDF-4+ 2009 RDB base (PDF number 00-021-1272 for anatase, 00-021-1276 for rutile and 04-007-0758 for brookite). The proportions of the different TiO₂ polymorphs were assessed from the relative areas of the anatase (101), brookite (121) and rutile (110) diffraction lines obtained after diagram deconvolution and according to the procedure reported in *Pottier&al.*¹⁶ For average size of anatase nanoparticles, (101), (004) and (200) diffraction lines were exploited as reported elsewhere.¹³ In terms of particle size measurements, the evaluated error is ± 0.5 nm

Transmission Electron Microscopy. The morphology and mean particle size of the samples were analysed by transmission electron microscopy (TEM) using a Tecnai spirit G2 apparatus operating at 120 kV (LaB₆). Samples were prepared by evaporation of diluted suspensions in water onto carbon-coated copper grids. The inter-reticular distances d obtained from the selected area electron diffraction (SAED) pattern were calibrated using a Au pattern. High resolution TEM (HRTEM) was performed at 200 kV on a Jeol-Jem 2011HR apparatus (LaB₆). For the size distributions, more than 150 TiO₂ particles for each sample have been measured.

Specific area measurements. The specific surface area measurements were carried out by nitrogen adsorption at 77 K using a Belsorb Max instrument. Prior to measurements, all TiO₂ powders were degassed under a primary vacuum at 150 °C overnight using a Belprep II instrument in order to eliminate both potential organic compounds and water molecules from the surface of the particles. The BET method was applied to determine the specific area. No noticeable changes have been observed by TEM after degassing.

Photocatalytic experiments. All tests were carried out in an open cylindrical reactor. A volume of 100 mL of Rhodamine B (RhB) solution with an initial absorbance of 2.38 at $\lambda = 555$ nm was mixed with 0.1 g (photocatalyst load of 1.0 g.L⁻¹) of the studied powder. UV radiation exposures were performed using a Philips PL-L mercury lamp (18 W), emitting UV-A radiation with a peak emission at 365 nm. The lamp spectrum is reported in fig. A in SI. The total radiance intensity in the suspension, of 1.7 mW/cm², was measured with a digital radiometer (VL-3W, UVItec). Prior to UV exposure, the aqueous suspension was magnetically stirred in the dark for 30 min to ensure the adsorption equilibrium. Aliquots of 2 mL were withdrawn at different irradiation times (5, 10, 15, 25, 40 and 60 min) and centrifuged to remove TiO₂ particles during 30 min at 22 000 RCF. The supernatants were analyzed by visible spectrophotometry in the 450–650 nm range using a Cary5000 spectrometer from Agilent Technologies. No significant shift of the RhB peak at 555 nm was observed and, consequently, the peak intensity at this wavelength was used for the degradation study (except for the ACubes sample, see below).

Optical band gaps. UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS) of the samples were recorded on a Cary 5000 spectrometer with integrating sphere from 300 to 800 nm. For a crystalline semiconductor with an indirect gap, the optical absorption near the band edge is expressed by the formula $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$, where α , h , ν , E_g and A correspond to the absorption coefficient, Planck constant, light frequency, bandgap and a constant respectively. The bandgap is thus estimated on the plot $(A h\nu)^2 = f(h\nu)$ by intercepting the tangent of the plot with the abscissa axis.

Fourier Transformation Infrared spectroscopy (FT-IR). The surface groups and the acidity of the TiO₂ nanoparticles were studied by FT-IR using pyridine as a basic spectroscopic probe. Infrared spectra were recorded on self-supported discs (~ 2 cm², *i.e.* ~ 20 mg) which were placed into an infrared quartz cell equipped with KBr windows connected to a vacuum line. The FT-IR spectrophotometer was a Nicolet Nexus apparatus equipped with an extended KBr beam splitter and a mercury cadmium telluride detector (resolution of 4 cm⁻¹). Spectra were recorded at room temperature from 4000 to 400 cm⁻¹ from the accumulation of 256 scans with a step of 1 cm⁻¹ (analogical resolution of 0.5 cm⁻¹). Prior to the adsorption experiment, samples were activated by heating (3 °C.min⁻¹) to 200 °C under secondary vacuum ($P \sim 10^{-4}$ Pa) and kept at this temperature for 2 h. After the activation

(first recorded spectrum d_0), pyridine was introduced into the cell *via* the vacuum line at equilibrium pressure (133 Pa). Pyridine (Aldrich, >99% grade) was dried on molecular sieves prior to its use. A second spectrum d_1 is recorded at 20 °C. The adsorbed pyridine was then evacuated under primary vacuum (10^{-3} Pa, d_2 spectrum), secondary vacuum (10^{-4} Pa, d_3 spectrum) and at increasing temperature under secondary vacuum (50 °C for d_4 , 100 °C for d_5 , 150 °C for d_6 and finally 200 °C for d_7).

Electronic paramagnetic resonance. 3 mg of TiO_2 powders were dispersed in 2 mL of milliQ water. After a 10 minutes of equilibrium time in the dark, the suspension is irradiated two minutes under vigorous stirring. UV radiation exposures were performed using a Philips PL-L mercury lamp (18 W), emitting UV-A radiation with a peak emission at 365 nm. The total radiance intensity in the suspension, of 1.7 mW/cm², was measured with a digital radiometer (VL-3W, UVItec). Then, 1 mL of a freshly prepared 0.1 mol.L⁻¹ DMPO solution is added (final concentrations of 1 g.L⁻¹ of TiO_2 and 0.02 mol.L⁻¹ of DMPO). Few microliters are withdrawn at selected times with a quartz capillary (10 μL from Hirschmann Laborgeräte), which is then immediately closed to the lower extremity and place in an EPR quartz tube and is finally put into the spectrometer cavity. Due to the fast degradation kinetics of the adducts, the timing of each preparation step from the solution preparation to the spectra measurements was strictly controlled for all the samples. The spectra were recorded at 22 °C on a Bruker EMX EPR spectrometer. The following instrument settings were used: microwave power 20 mW, microwave frequency 9.75 GHz, modulation frequency 100 kHz, modulation amplitude 2 G, conversion time 40.96 ms (constant time 10.24 s), sweep time 42 s, resolution 1024, 2 scans. The obtained spectra are reported after baseline correction with the Bruker WINEPR ® program, which was then used to calculate the normalized double integration used to perform a quantitative comparison among the samples.

Results and Discussion

Detailed nanoparticles characterizations

In order to discuss in detail the interplay between the anatase particles morphologies and their photocatalytic activity, it is of paramount importance to describe precisely the different sets of prepared nanoparticles. The anatase purity of all samples (aside from the reference P25 which is a blend of anatase - 80% - and rutile - 20% -) was checked on the XRD patterns reported in figure 1 and confirmed by Raman spectroscopy (Fig. B in SI). The diffractograms of the differents samples only differ on the relative intensity and broadness of the peaks which are closely related to the size and shape of nanoparticles. As for TiO_2 P25, additional diffraction peaks corresponding to the rutile phase were observed.

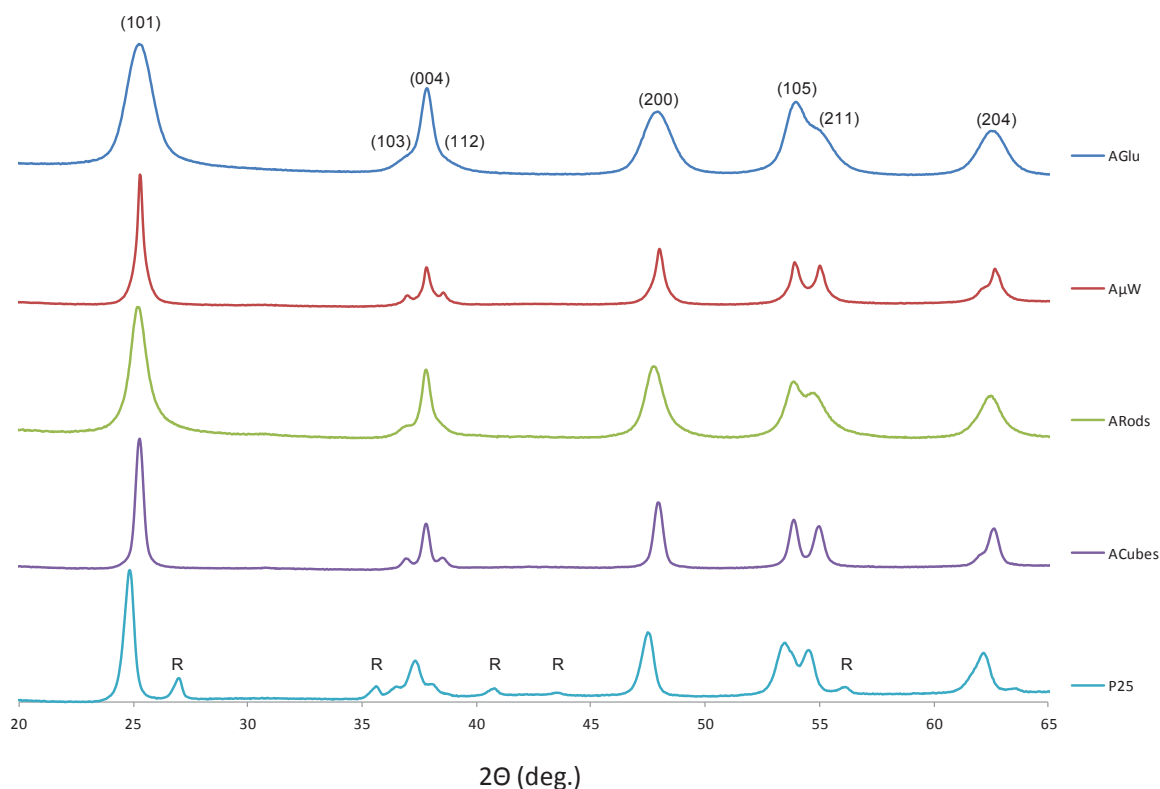


Figure 1. XRD powder patterns of the synthesized particles AGlu (a), A μ W (b), ARods (c), ACubes (d) and the reference materials P25 (e). The anatase peaks are indexed on the AGlu pattern and the rutile peaks are indicated with a "R" on the P25 sample.

The common morphology of TiO₂ anatase macrocrystals found in mineralogy is a truncated square bipyramid exposing mainly the {101} faces and lower amounts of {001} as top faces. It corresponds to the morphology obtained by the Gibbs-Wulff construction.¹⁷ Indeed, the most stable face of the anatase structure is the {101} face.¹⁸ This truncated bipyramid morphology may be obtained at the nanometric scale by the simple hydrolysis in water of the TiCl₄ precursor and a gentle heating.¹³ However the versatility of the sol-gel process allows to change the relative stability of the exposed {101} and {001} faces and also to display additional faces that are hardly observed in macro crystals. For each synthesized samples TEM and XRD analyses were combined to determine the anatase particles shape and the nature of exposed faces. The crystallites size was found nearly similar on the TEM images and with the Debye-Scherrer formula using the XRD diffractograms.

The first set of particles was obtained through a microwave assisted synthesis with a simple control of the reacting medium acidity and was labelled A μ W. As reported previously in a more complete study, the fast heating due to microwave interaction with water and the selection of the reacting medium pH allowed the formation of pure anatase particles.¹³ The TEM and HRTEM images reported in Figure 2 revealed two different shapes of nanoparticles. The first population was composed of truncated bipyramids, as described previously (see Fig. 2a). The second population could be depicted as nanorods with an anisotropy ratio of about 3 (determined as the ration $d_{[001]}/d_{[100]}$). The projection of a 3D object in a 2D plane may convert a rod with a specific orientation into an octahedron but a detailed study of the lattice fringes definitively confirmed the presence of two different populations. HRTEM pictures show that the lateral faces of these rods are a combination of {101} and {100} faces and thus the elongation axis is not [001], as usually obtained for anisotropic anatase particles. The

top faces could not easily be assigned, being either $\{101\}$ or $\{001\}$ faces depending on the studied particle. The specific areas of all the samples along the structural, morphological, optical gaps and size information are recapitulated in Table 1.

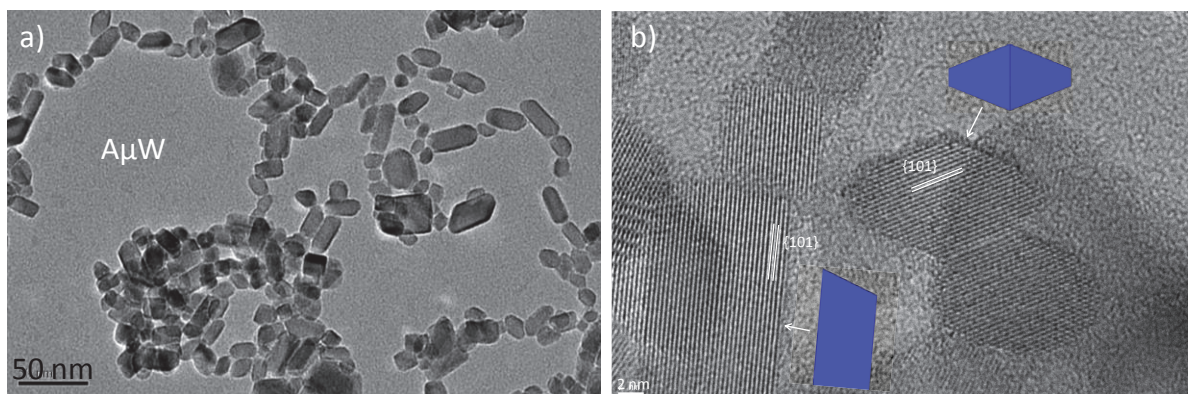


Figure 2. TEM (a) and HRTEM (b) images of A μ W sample. In blue are indicated the orientations of the selected morphology (truncated bipyramid and rod) by using the Fourier transformation and the Oswald construction.

Table. 1. Structural, morphological and optical properties of the studied samples. The reported size was determined with the XRD diffractograms (dimension along the $[001]$ axis).

TiO ₂ samples	A μ W	AGlu	ARods	ACubes	P25
Size (nm)	24	14	21	24	25
Mainly exposed faces	$\{101\}$ $\{100\}$	$\{101\}$	$\{101\}$ ($\{100\}$)	$\{001\}$ $\{100\} / \{101\}$	-
Specific area (m ² .g ⁻¹)	120	190	120	70	50
Optical gaps (eV)	3.21	3.13	3.18	3.14	-

Another well-known approach to control nanoparticles morphology is the use of specific organic shape controller during the sol-gel process.^{19–21} The organic molecules are able to stabilize thermodynamically specific faces of the anatase structure upon their adsorption or to control their growth rate. Actually, by stabilizing specifically anatase surfaces these molecules may also prevent the formation of other polymorphs.

The use of glutamic acid as organic additive led to phase pure anatase (AGlu sample) presenting elongated bipyramid morphology as shown in Figure 3 and confirmed from the XRD peaks fitting. The lattices fringes observed in the HRTEM images confirm that the sides of the bipyramids are $\{101\}$ faces. This sample presents then the closest morphology among the chosen model particles to natural crystals but the $\{101\}$ faces are favored when using the glutamic acid molecule compared to the $\{001\}$. The anisotropy ratio is about 2.4 close to the ratio of a perfect bipyramid without truncated

tops (2.5, see Figure. C in SI). Few $\{001\}$ faces are expected, as observed on the TEM pictures. However, some of the smallest crystallites still exhibited $\{001\}$ faces and defaults such as $\{101\}$ steps as shown in Figure 3.b.

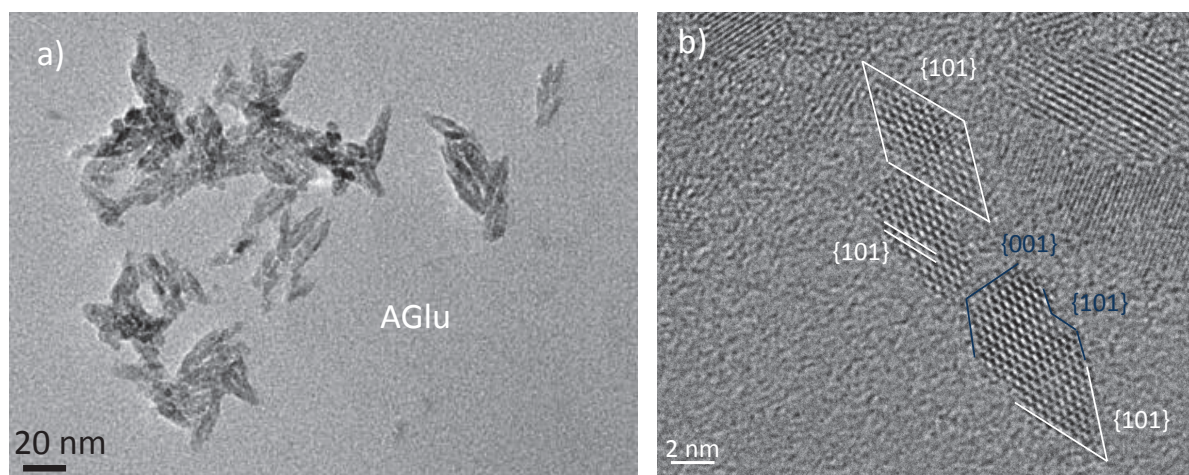


Figure 3. TEM (a) and HRTEM (b) images of AGlu sample

The last two procedures, inspired by the work of Sugimoto *et al.*,¹⁵ also use organic additives. First a gel is formed from heating a solution of titanium isopropoxyde and TEOA at pH 10-11. A second aging step of the gel at higher temperature induces the crystallization of different original morphologies depending on the pH fixed and the presence of a selected additive.

For instance, in the presence of ethylenediamine, rod-like sample with a 200 nm length were obtained as shown in the Figure 4. The XRD patterns fit of that sample labeled ARods gave anatase crystallites size of 20 nm along the $[001]$ direction and around 10 nm in the other directions. The differences with TEM measurements are explained by the polycrystallinity of these particles. The nanorods are composed of the oriented aggregation of several smaller monocrystalline rods, stacked along the $[001]$ axis. With such a large anisotropy along the $[001]$ direction, the presence of $\{100\}$ faces as lateral surfaces of the rods is expected (see Figure 4.a). Yet, the HRTEM pictures reveal that a significant part of these lateral faces are actually made of $\{101\}$ steps. The presence of $\{101\}$ faces on the lateral faces of the rods could be either attributed to the enhanced washing steps, to the specific adsorption of the ligands or to the formation pathway of the rods.²²

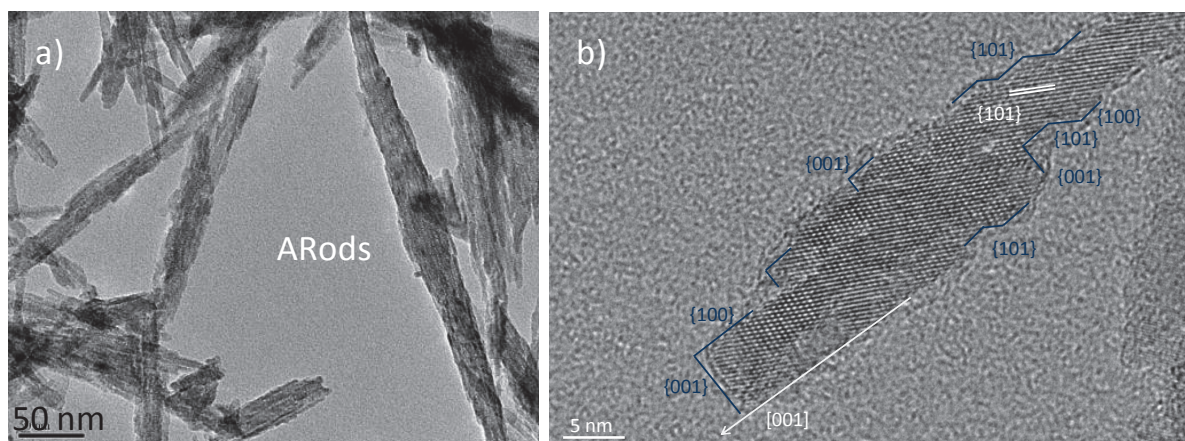


Figure 4. TEM (a) and HRTEM (b) images of ARods sample.

In the last synthesis conditions, oleic acid was used as shape controller and the anatase particles obtained were labeled ACubes. The XRD diffractogram fit and the used of the Debye-Scherrer equation gave a low aspect ratio of 1.1. This is in good correlation with the TEM pictures displaying pseudo-cubic nanoparticles as shown in figure 5. According to the tetragonal symmetry of the anatase structure, perfect cubes can be obtained with both $\{100\}$ and $\{001\}$ faces. A thorough study of the HRTEM pictures shows that in addition to those faces, $\{101\}$ faces cannot be excluded (fig. 5b). Snapshots from a tomography movie reported in SI fig. D show that the same particle may present a square projection in a selected orientation in agreement with the cubic shape and a more ovoid projection after a 90° rotation. All the exposed surfaces could not be unambiguously indexed, especially for the ovoid shapes, where higher Miller index faces could be exposed. This tends to show that there may be less $\{001\}$ faces exposed than initially expected. The $\{001\}$ face is very reactive and tends to reconstruct under harsh conditions such as vacuum. The intensive washing of the anatase particles may have damaged them. TEM picture of the ACubes sample with a softer washing are report in SI fig. E: the particles are clearly closer to perfect cubes. Yet, even with the thorough washing, residual organic molecules are still adsorbed in that sample as confirmed by the slight yellow color of the powder and the difficulty to redisperse it in water. A balance between the cleaning of the surfaces for a good access of the pollutant to the photocatalyst and the removal of the organic molecules that may prevent the reconstruction of reactive faces have to be found.

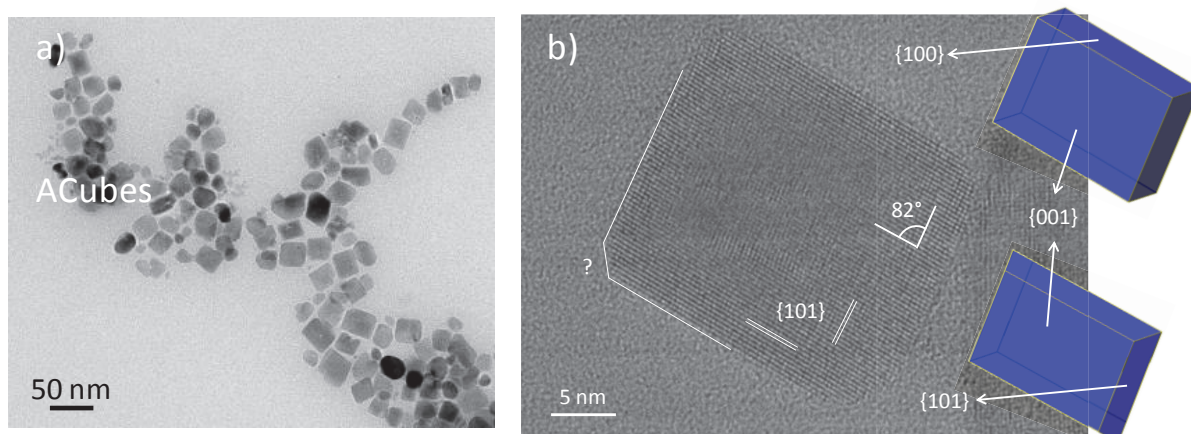


Figure 5. TEM (a) and HRTEM (b) images of ACubes sample. Two different model morphologies that are able to render the same projection as that observed in the HRTEM image are also reported with the indication of the exposed faces.

Thus, these four anatase nanoparticles morphologies present a variety of exposed faces from extended $\{101\}$ surfaces (square bipyramids) and stepped $\{101\}$ (rods) to a combination of $\{100\}$ and either $\{101\}$ (A μ W) or $\{001\}$ (cubes). The enhanced washings were mandatory to obtain efficient materials during the photocatalytic experiment but they may have decrease for selected samples the exposure of most reactive faces.

As for TiO₂ P25 composed of both anatase (80%) and rutile (20%) phases, the nature of exposed surfaces is more complex and is studied in detail in the literature by HRTEM with selective dissolution of either anatase or rutile component.^{23–26} The anatase nanoparticles seem to expose mainly the $\{101\}$ faces and often present truncated bipyramids. In terms of specific surface the P25 sample displays the lowest specific area. This photocatalytic reference clearly shows that the emphasis of the studies should not be only set on the specific areas.

Photocatalytic efficiencies

The experimental conditions of the photocatalytic test were carefully defined to be reliable, comparable with several studies found in literature and finally scientifically relevant. The reasons of the chosen parameters are briefly discussed below. The choice of the RhB as a dye molecule was done for the following reasons: it allows an easy and fast monitoring of its degradation by visible spectroscopy and its quantitative adsorption on the photocatalyst may impact the photodegradation.²⁷ The photocatalysis test consists first in the dye adsorption equilibrium in the dark and then in the partial or complete dye degradation under UV irradiation. Preliminary experiments showed that no catalytic degradation of the RhB was possible without light irradiation exposure and thus the first step only corresponds to the adsorption equilibrium. Unless specified, no significant shift of the RhB maximum absorption was observed and no sub-products absorbing in the 450-650 nm range were observed. The commercial photocatalytic powder P25 from *Evonik*, was used as reference without further washing. Indeed, enhanced washings, centrifugations and drying of the suspension slightly decrease its photocatalytic activity. The RhB concentration and photocatalyst load (1.0 g.L^{-1}) were chosen in order to observe a complete degradation of the dye within one hour with P25. The suspension concentration of 1.0 g.L^{-1} also corresponds to the plateau of its efficiency. The complete spectra are reported in SI fig. F and the extracted data are reported in the table 2 and figure 6.

Table. 1. Rhodamine B relative adsorption after 30 min equilibrium in dark and initial degradation rates.

<i>TiO₂</i> samples	<i>A_{μW}</i>	<i>A_{Glu}</i>	<i>A_{Rods}</i>	<i>A_{Cubes}</i>	<i>P25</i>
RhB adsorption	10%	13%	15%	20%	10%
Initial degradation rate ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	69	37	29	-	65

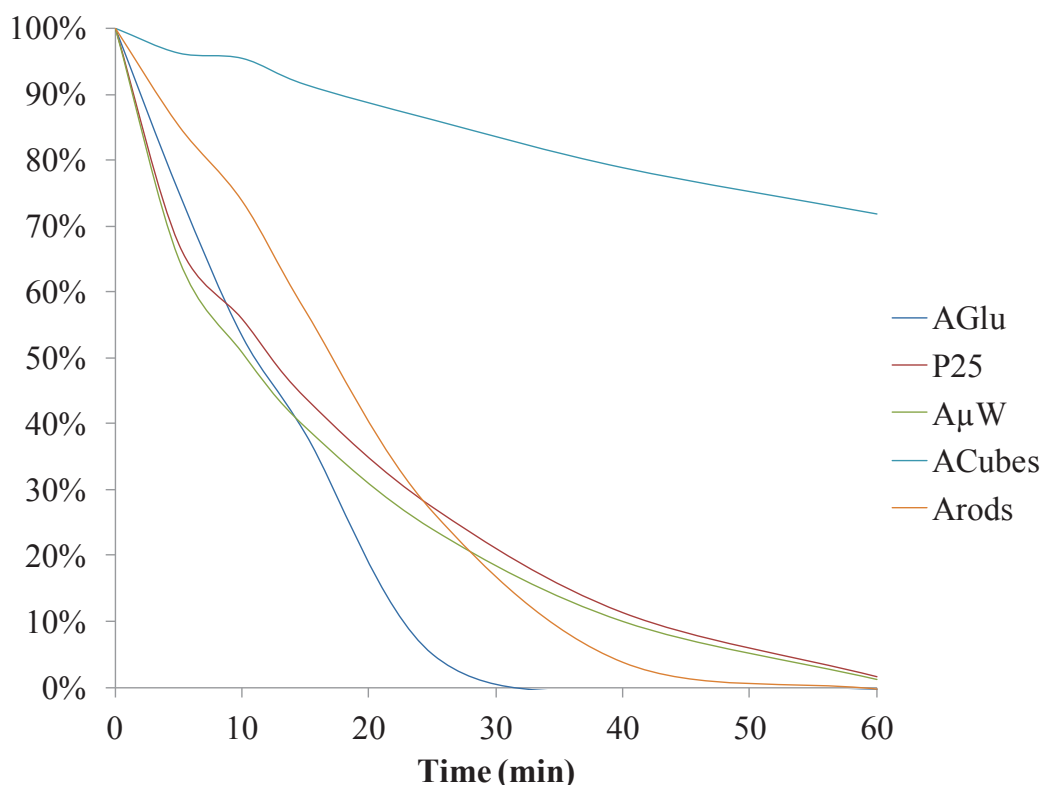


Figure 6. Photocatalytic degradation curves of the RhB solution by the anatase samples and the P25 reference.

The photocatalytic efficiency of different materials may be compared on the same test either through the comparison of the initial degradation rate or through the relative position of the different degradation curve after a defined degradation time. In the present case, the use of initial degradation rate reported in table 2 gave the following order: P25 ~ AμW > AGlu > ARods >> ACubes.

On the other hand, the comparison of the amount of degraded dye after 40 minutes for instance presents a different order: AGlu > ARods > P25 ~ AμW >> ACubes. The usual exponential like curve shape of the degradation kinetics are observed for P25 and AμW samples. It is not the same for the other samples on which a competition during the first minutes of the test may take place between the degradation of the residual organic and that of the RhB. Indeed, the adsorbed organic impurities may partially block the access of the dye to the photocatalyst surface and may be degraded during the first minutes of the experiment. Both P25 and AμW are able to completely degrade the dye within one hour. Yet, the time required for the complete degradation is about halved for the AGlu sample. The AGlu sample seems to be a promising photocatalytic material and a more complete study of this sample is reported elsewhere.[Publi1]

In order to explain the photocatalytic efficiency differences between the four anatase morphologies, the surface properties of the samples were studied. Indeed, for all the samples, the structure is the same, the crystallite sizes are of the same order and with the syntheses performed in aqueous solution the amount of bulk defects should be similar. The measurements of optical gaps (Table 1) have not shown any noticeable change with the morphology. Then, the differences in the photocatalytic efficiencies among the samples may be attributed to the surface modifications. The

most efficient sample AGlu is exposing the {101} face. It could be surprising to see that ACubes, the sample exposing the largest part of {001} among the samples is the less efficient. Indeed, {001} anatase face is seen as a more active face than {101} (yet, the F^- ions stabilizing the face may be accounted for a part of this activity).^{9,28,29} The poor performance of ACubes is probably due to the residual organic on its surface. However, a slight blue-shift of the dye absorption peak was observed with this sample (cf absorption curves in SI fig. F). Additional photocatalyst tests were performed with different experimental conditions (concentration of dye and titania particles, intensity of the UV irradiation and exposure times) in order to emphasize that shift of the dye maximum absorption. Overall, the only sample which clearly exhibits a shift is the ACubes sample (SI Fig. H) that can be associated to degradation pathway known as the N-deethylation process. It corresponds to the absorption of a photon by the dye which is converted into an excited electron transferred to the titania conduction band, oxidizing the dye at the same time and thus leading to its degradation.^{27,30} This mechanism may occur with a specific and strong adsorption of the dye and, in the present case, it is observed for the sample presenting the larger amount of adsorbed RhB (about 20% of the dye initially present). ACubes seem then to present a specific adsorption of the dye which is not observed for other samples. This adsorption seems to be efficient for the electron transfer from the dye to the semiconductor but less efficient to degrade the conjugated system of the dye. A μ W exhibits about the same activity as P25 which may be due to a lower efficiency of the {100} face than {101}. The same goes for ARods which exhibits a behavior between AGlu and A μ W. The ARods sample shows the very importance of the surface nature exposed: with a very different size and shape compared to AGlu, the nearly similar activity may be explained by the exposition in both cases of {101} faces.

With the help of the photocatalytic experiments, it was possible to correlate the differences in degradation efficiency with differences of surface properties of the samples. A clear description of the active surface sites of each sample may then explain more precisely the observed differences in photocatalytic behavior. The focus was put more specifically on the acidic sites that are prone to adsorb the selected dye.[ref]

Surface dependent acidic sites

The changes in the nanoparticles morphology directly impact on the nature, number and reactivity of exposed surface groups, which means here the acidic properties in terms of Brönsted or Lewis acidity. The FT-IR spectroscopy is a technique that may provide accurate information on the composition and surface activity of TiO_2 .³¹⁻³⁴ Indeed, IR signals corresponding to surface hydroxyl groups are very sensitive to their atomic vicinity and their evolution under different vacuum and temperature conditions were shown to be useful in understanding the evolution with sintering of TiO_2 nanoparticles. Moreover, molecular surface probes such as NH_3 ,³³ CO ³⁵ and in the present case pyridine³⁶ interact with different reactive surface sites and thus produce different IR signals, allowing a precise description of the nanoparticles surface sites. It is all the more simple to analyze the data from IR spectra that the TiO_2 nanoparticles used are well described and display a minimum of different exposed surfaces. That is why the IR signals acquired in the different experimental conditions for the 4 sets of particles and the P25 reference (all the FT-IR spectra for P25 are reported in Si Fig.J) could be faithfully described and compared. To allow quantitative comparisons, the reported peaks area were balanced with the irradiated sample surface (the weight of the disk is multiplied by the specific area of the sample). Most of the conclusions proposed on the comparison of the obtained FTIR spectra remains however qualitative.

The signature of the OH bonds is observed in the range of 3300 to 3800 cm^{-1} in the d_0 spectra just after activation reported in figure 7. In this range, the wavenumbers of O-H vibrations depend first on the nature of the adsorption vibrator on the surface: it may either correspond to water molecules physisorbed/chemisorbed on the surface or to connected or isolated hydroxyl surface group. More precisely, the atomic topology of the surface on which the OH group is adsorbed impacts the measured wavenumber. This was first demonstrated by *Dzwigaj&al.* in a study combining FTIR spectroscopy and DFT calculation on two sets of different anatase nanoparticles.³⁷ This study was used to discuss the four new samples presented here.

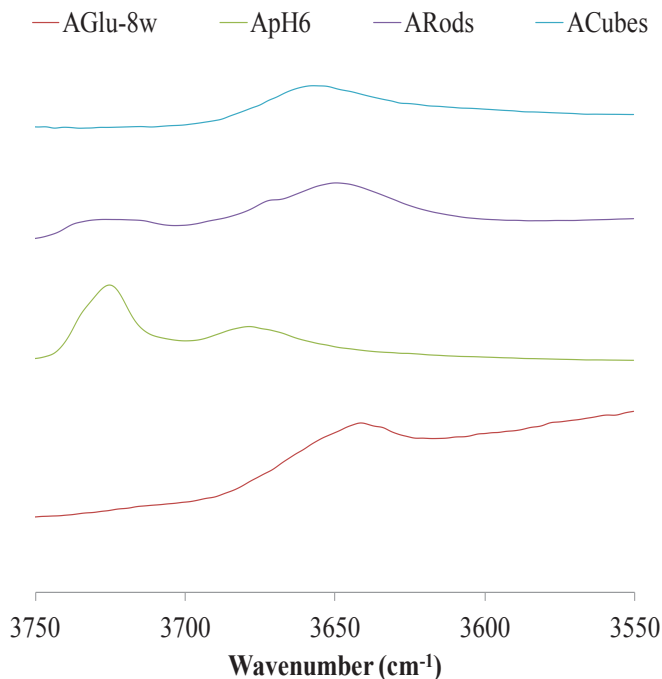


Fig. 7. FT-IR spectra after activation (d_0) for all the anatase samples

The ApW sample was prepared without any additive and consequently no vibration band from organic residuals overlap with the vibrations of interest. Moreover, in that particular sample, the signal attributed to physisorbed water molecules is relatively weak indicating that for these temperature (2 h at 200 °C) and pressure conditions (10^{-4} Pa), the physisorbed water is efficiently removed from the surface. The presence of two bands in the 3600-3750 cm^{-1} range was correlated to the two faces exposed on that sample namely $\{101\}$ for the band around 3675 cm^{-1} and $\{100\}$ for the band around 3725 cm^{-1} according the attribution proposed by *Dzwigaj&al.*³⁷ This last band is not strictly symmetric and the shoulder at higher wavenumber values may be attributed to hydroxyl groups on the $\{001\}$ faces (forming the tops of either morphologies). From that first attribution on the ApW sample, the presence of only one OH vibration band around 3675 cm^{-1} corresponding to $\{101\}$ faces is expected on the AGlu sample. Indeed, only one broad band is observed in this range but slightly down-shifted to the 3640-3670 cm^{-1} wavenumber values. In addition to this shift, the relative area (2.6 a.u.) of that peak is lower here than in the ApW sample (3.3 a.u.), indicating *a priori* less $\{101\}$ faces. This differences may be explained by the remaining physisorbed water molecules (very broad peak centered at 3200 cm^{-1}) and glutamic acid (different thin peaks in the 1200-1700 cm^{-1} range) on the OH oscillators. Indeed, the formation of a H bond network with additionnal water molecules or carboxylate/amine groups of the amino acid implies a relative OH bond elongation and

consequently less energetic vibration. Moreover, depending on the adsorption mode of amino acid, the amount of remaining OH groups may be lower than on a clean {101} surface observed on the AμW sample. The masked OH groups may be also the most acidic ones thus leading to a peak centered at a lower wavenumber with organic leftovers than for a clean surface. The OH region of the ARods sample, shows one band centered at 3650 cm⁻¹ with a shoulder at 3670 cm⁻¹ (2.8 a.u.) corresponding to the {101} faces and another broad and flat band close to 3730 cm⁻¹ corresponding to the {100}, the ratio between the first and the second band being about 3. This means that relatively more {101} faces are present in the ARods sample than in the AμW one, which confirms that ARods actually presents mainly {101} steps along the lateral faces of the rods rather than the expected {100}. The shift in position of the IR band corresponding to OH groups on {101} surfaces may again be attributed to the presence of physisorbed water and unwashed ED and TEOA molecules. The broadness of the band above 3700 cm⁻¹ may be explained by the presence of {001} faces at the ends of the rods. Another possible explanation is that OH groups on the edges between {100} the {101} faces may display more elevated wavenumbers due to their bonding to under-coordinated Ti edge atoms. Indeed, in the case of ARods, building these {101} steps creates a lot of edges that could show a different reactivity than a flat {101} surface. The ACubes sample presents only one broad band centered on 3650 cm⁻¹ corresponding *a priori* to {101} surfaces, with the lowest area of all samples (1.7 a.u.). This sample also presents strong bands corresponding to oleic acid (bands in 1200 to 1700 cm⁻¹ and 2800 to 3000 cm⁻¹ regions cf SI fig. F) and water molecules still adsorbed. This OH groups surface attribution disagrees with results from the TEM and XRD studies where {100} and {001} surfaces are mainly proposed. This means that the OH groups of the cube faces are significantly impacted by the presence of surface pollutant or that surface reconstructions occurred during activation. Indeed, it seems that the reactive {001} surfaces can stand the washes and the presence of a low H₂O pressure but prolonged vacuum associated with heating treatments are likely to induce a reconstruction.^{9,38} The cubic morphology was shown to be imperfect and the ovoid shapes found in the tomography snapshots indicate the presence of few amounts of {101} faces. These faces may be less covered with organic additives and consequently the overexpressed on the IR spectrum. From the analysis of this OH vibration region, a good correlation between the IR band positions and the faces attribution is observed despite the presence of few organic residuals. It however also indicates that in the case of the ACubes sample, the {001} surfaces may have been altered by the pretreatment and subsequent use of pyridine as molecular probe may give results that cannot be correlated with photocatalysis experiments.

The adsorption of a basic probe and its temperature controlled desorption was then analyzed to compare acidic surface properties of all samples. Pyridine is commonly used to obtain information about the surface acidic sites of the particles: the different vibration modes of the molecule are altered by the nature of its adsorption site.^{30,33,34,36,39} The overlapping of certain vibration modes with the characteristics bands of remaining organic impurities had us select specific zone discussed below that are representative of the different adsorption modes namely chemisorption on the Lewis acidic sites, on the Brønsted sites and the physisorption.

A commonly studied band in the literature for the characterization of Lewis sites is the ν_{8a} band located around 1585-1615 cm⁻¹ because its position is known to be very sensitive to changes of acidity strength: it is shifted towards higher wavenumber when the site is more acidic.⁴⁰ Unfortunately, organic remaining in some samples cannot be simply treated by a simple base line correction because they were found to desorb at the same time as pyridine. This leads to negative bands due to the removing of an erroneous baseline and unexpected shifts of the Lewis acid band. In

order to avoid the influence of organic residues, the ν_{12} vibration mode of the Lewis acidic sites around 1040 cm^{-1} in wavenumber which can be correlated to the ν_{8a} band was chosen for comparative quantitative analysis.⁴¹ Similarly to the ν_{8a} band, both the position of the ν_{12} vibration mode and the desorption behavior are associated to the strength of the Lewis site (reported figure 8). On the A μ W sample, the pyridine adsorbed on Lewis sites is totally desorbed at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the band is shifted from 1041.0 cm^{-1} just after adsorption to 1043.3 cm^{-1} at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. In addition to that strong band, a second band specific to the A μ W sample is observed at 1033 cm^{-1} and disappears below $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ of heating treatment. This indicates a less acidic behavior of these sites compared to the previous ones. The AGlu sample presents a strong adsorption of pyridine on Lewis acid sites for the area of the band is approximately twice that of the A μ W sample (for a same sample surface), the band maximum is shifted from 1043.9 to 1045.2 cm^{-1} with increased desorption temperature and about 75% of initially adsorbed pyridine is still present at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. These arguments confirm that the AGlu sample is a much more acidic sample than A μ W. So is in a less extent the ARods sample: the amount of adsorbed pyridine is about the same as AGlu, the band maximum being slightly lower from 1041.6 to 1043.5 cm^{-1} with temperature and about 70% of the pyridine is retained at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. This is consistent with the fact that both samples exhibit mainly the $\{101\}$ faces. The lower wavenumber values may be explained by the presence of more defects on the ARods surfaces. For a normalized exposed surface, the ACubes sample only adsorbs in that region 60% of the pyridine adsorbed on AGlu and this amount is nearly totally desorbed at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a band maximum at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ measured at 1042.8 cm^{-1} while it is at 1041.5 cm^{-1} just after adsorption. These values show that ACubes is the less acidic sample for the Lewis sites. It is almost the same as the A μ W sample but the second weaker acidity in ACubes is hardly observed at 1033 cm^{-1} . This second band is also hardly observed for the AGlu, ARods and P25 samples, and it disappears with improved vacuum treatment indicating weak Lewis acidity.

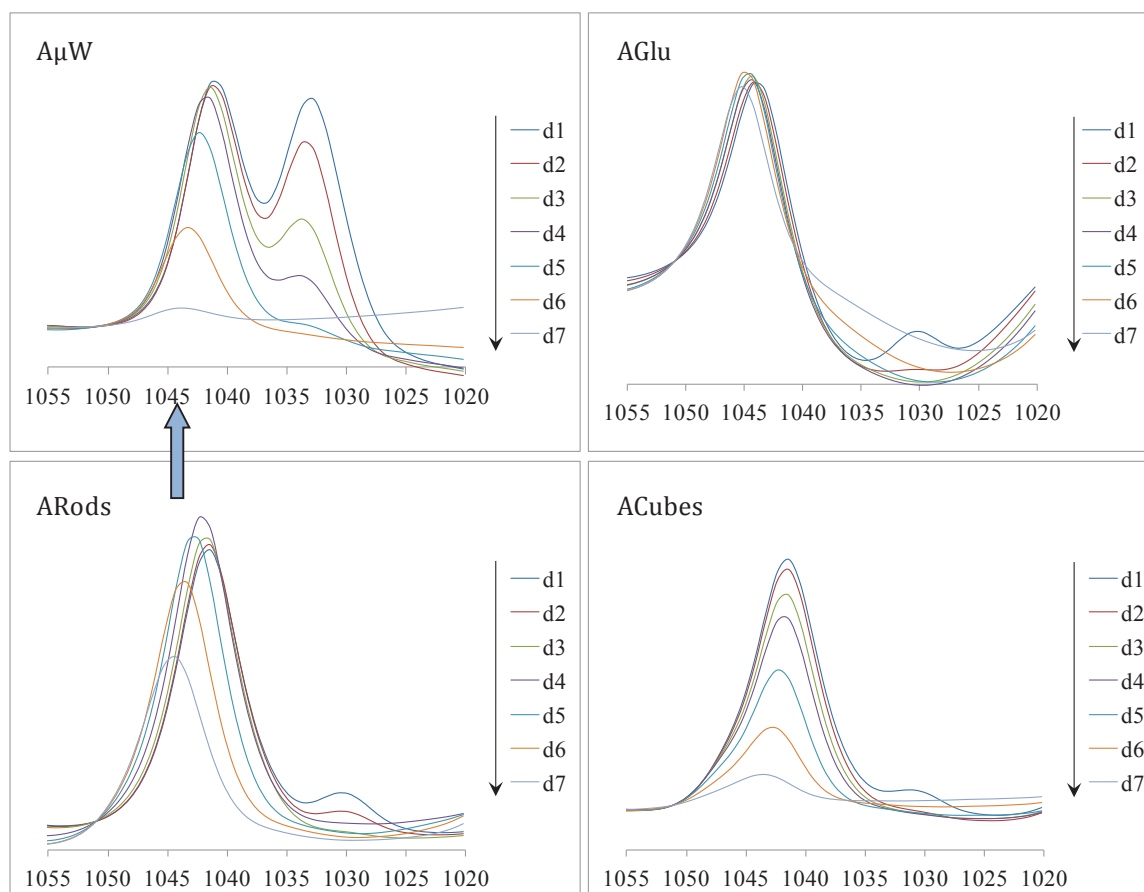


Figure 8. Selected region of the FT-IR spectra corresponding to the ν_{12} pyridine vibration mode and its thermodesorption behaviour for the different samples: AuW (a), AGlu (b), ARods (c), ACubes (d).

The Brønsted sites are less visible and acidic than Lewis sites for our anatase samples, as already observed by Brusca *et al.*³³ Unfortunately, the residual organic molecules and their small number (weak signal compared to the measurement noise) do not allow a quantitative analysis (fig.9). Still, the ν_{19b} vibration band expected at 1540 cm^{-1} corresponding to strong Brønsted sites is only visible for AGlu and ARods, that may be associated to the exposed {101} faces. Yet, AuW also exhibits {101} faces but do not present this type of acidic sites. As expected no strong Brønsted sites were observed for ACubes.

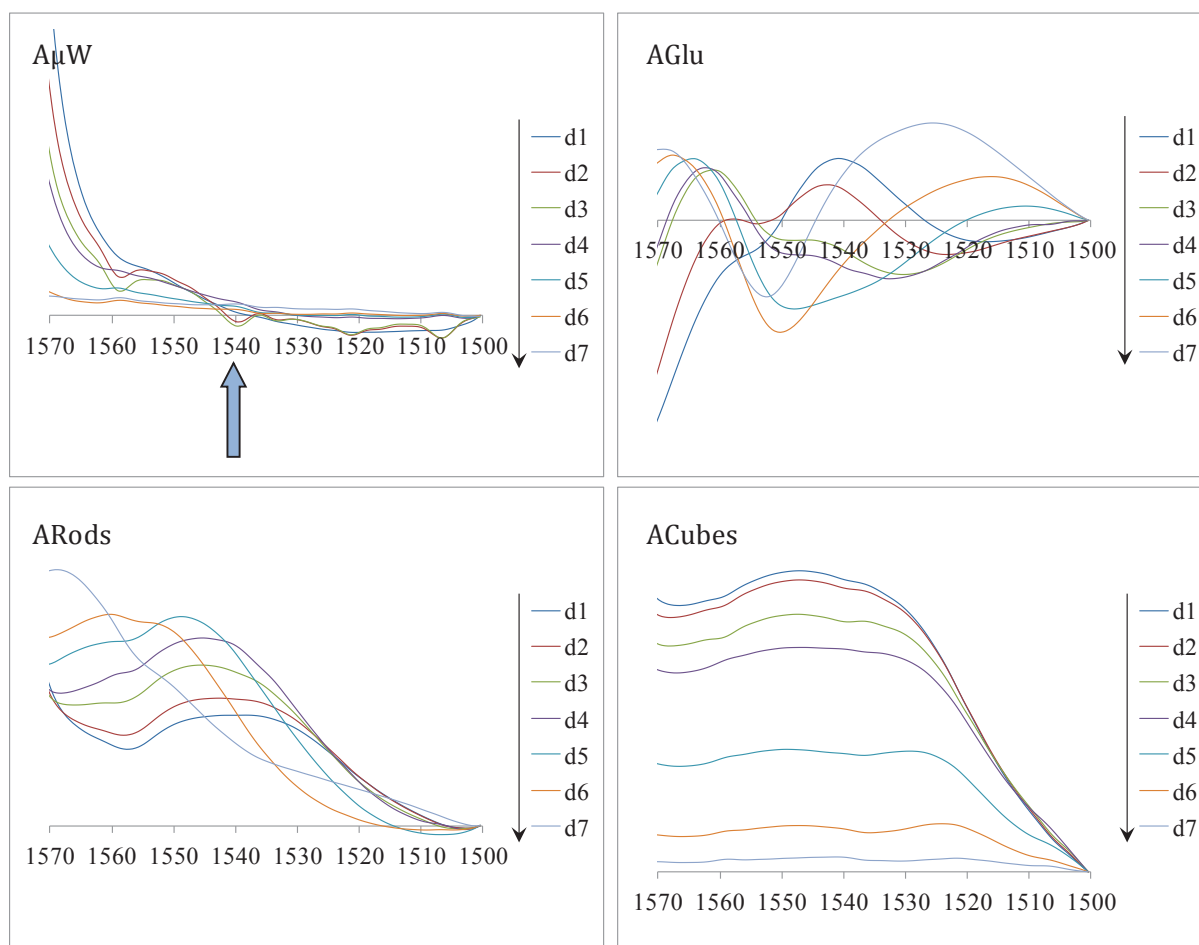


Fig. 9. FT-IR spectra following the pyridine desorption for all the anatase samples with ν_{19b} around 1540 cm^{-1} corresponding to strong Brønsted acidity sites

The weaker Brønsted sites are associated to the ν_{8a} vibration band observed at 1596 cm^{-1} as a shoulder of a more intense band corresponding to a Lewis acidity at $1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (figure 10). The spectra of the AGlu sample and the ARods in a smaller extend present this type of site. AμW, ACubes and P25 do not show Brønsted sites, confirming the remarks made for the stronger Brønsted sites. Interestingly, an additional vibration band at 1590 cm^{-1} is observed in the AμW sample that is not present for the other samples. The precise nature of the second acidity is somewhat conjectural but it may be due to the $\{100\}$ faces exposed by the rods in AμW sample.

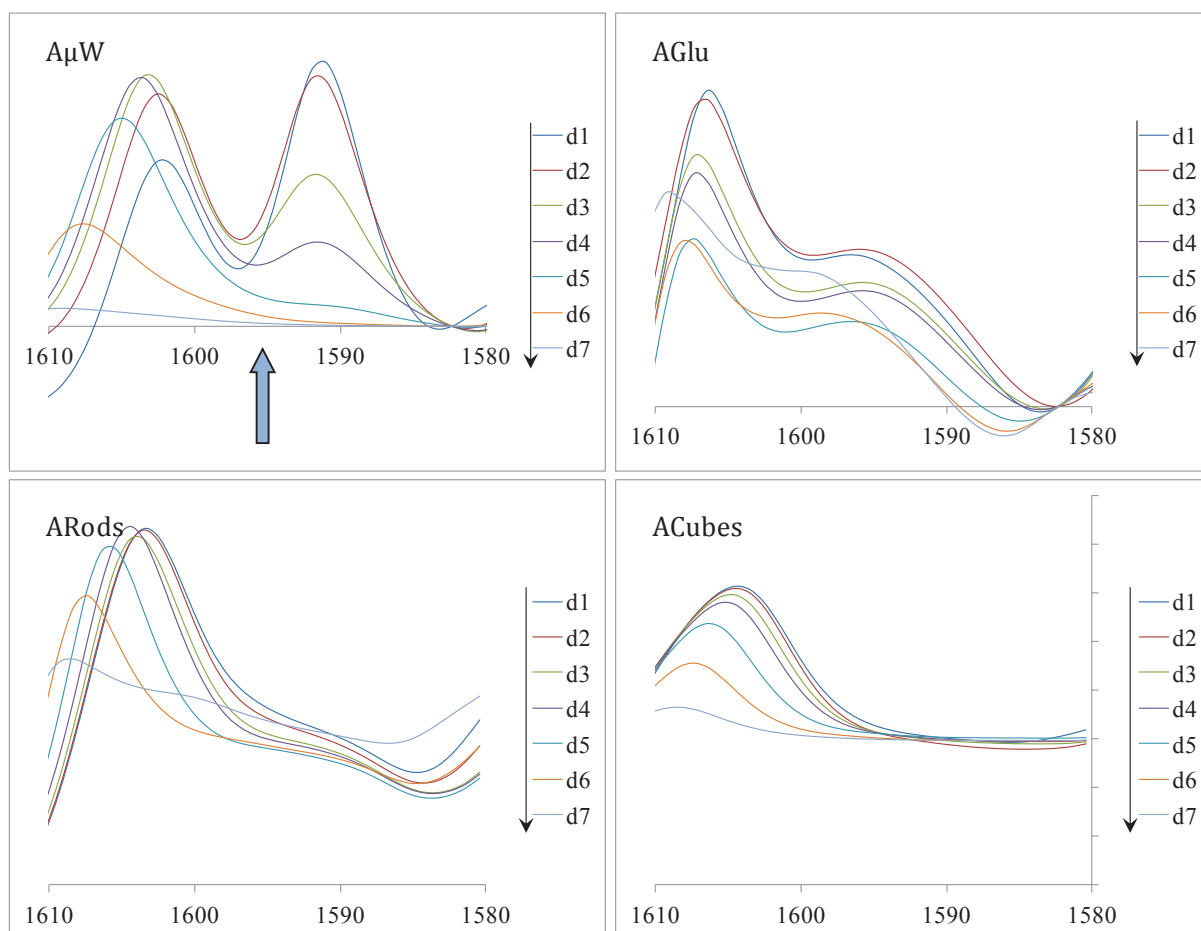


Fig. 10. Selected region of the FT-IR spectra corresponding to the ν_{8a} pyridine vibration mode and its thermodesorption behaviour for the different samples: A μ W (a), AGlu (b), ARods (c), ACubes (d). ν_{8a} band at 1596 cm^{-1} corresponds to weak Brønsted acidity sites while above 1600 cm^{-1} , ν_{8a} band correspond to Lewis sites.

Finally, the ν_{19b} vibration mode of pyridine around 1438 cm^{-1} (Figure 11) is associated to physisorption sites. This band is observed as a shouldering of a stronger band corresponding to the same vibration mode of pyridine adsorbed on a Lewis site at 1445 cm^{-1} . The A μ W sample displayed no physisorption band even at lower vacuum and temperature conditions. The AGlu and ARods samples both present pyridine physisorption sites that disappear under a secondary vacuum. These adsorption sites may then be associated to {101} faces but again the A μ W sample that presents a good ratio of {101} faces on its surface presents a behavior that differs from the other two samples. The ACubes sample also presents a band at 1438 cm^{-1} with a lower intensity that may correspond to the little amount of {101} faces displayed on that morphology. Another broad peak is observed on that sample, centered on 1427 cm^{-1} . It could not be attributed to any organic pollutant. This specific band is completely removed only at temperature higher than 150°C indicating that the interaction molecule-surface may be stronger than just physisorption but is still weaker than other acidic sites described above. The higher Miller index faces or defaults for the ill-defined morphology of ACubes may be responsible for this band.

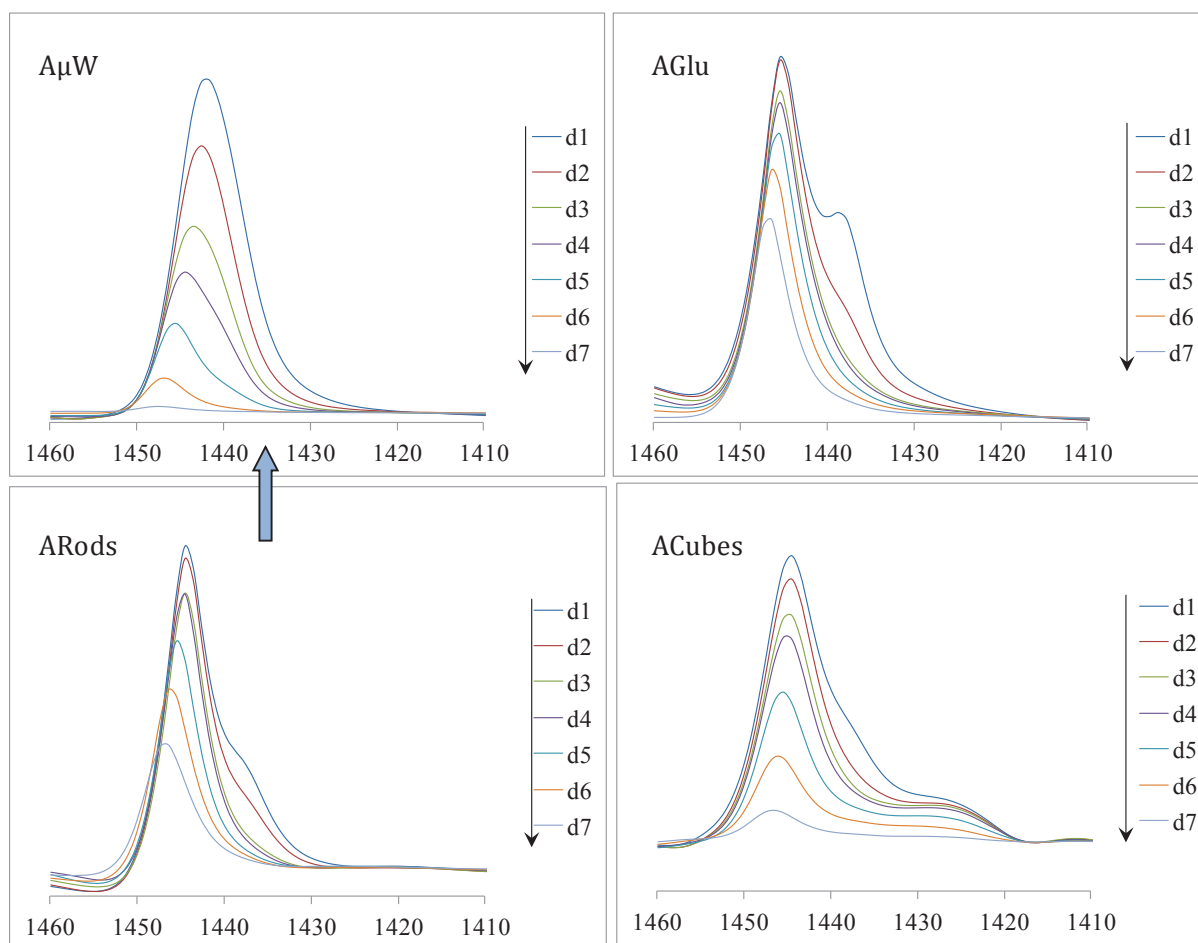


Fig. 11. Selected region of the FT-IR spectra corresponding to the ν_{19b} pyridine vibration mode and its thermodesorption behaviour for the different samples: AuW (a), Aglu (b), ARods (c), ACubes (d). ν_{19b} band around 1438 cm^{-1} corresponds to physisorption acidity sites while 1445 cm^{-1} , the vibration band corresponds to Lewis sites.

Finally, most of the acidic sites observed on the different morphologies and discussed were Lewis sites except for AGlu sample where Brønsted and physisorption sites were detected. However, the Lewis acidic sites observed in gas phase using pyridine as a probe may have vanished or have been converted into other kinds of acidic sites when considering the same photocatalyst in solution during the degradation test. Thus the FT-IR characterization approach does not provide straightforward information on the adsorption mode of the RhB but rather informs about the overall acidity of the samples. From the different analyzed regions of the FT-IR spectra, a good correlation can be found with the morphologies proposed by TEM and XRD characterizations and interesting insights on the samples acidity can be proposed.

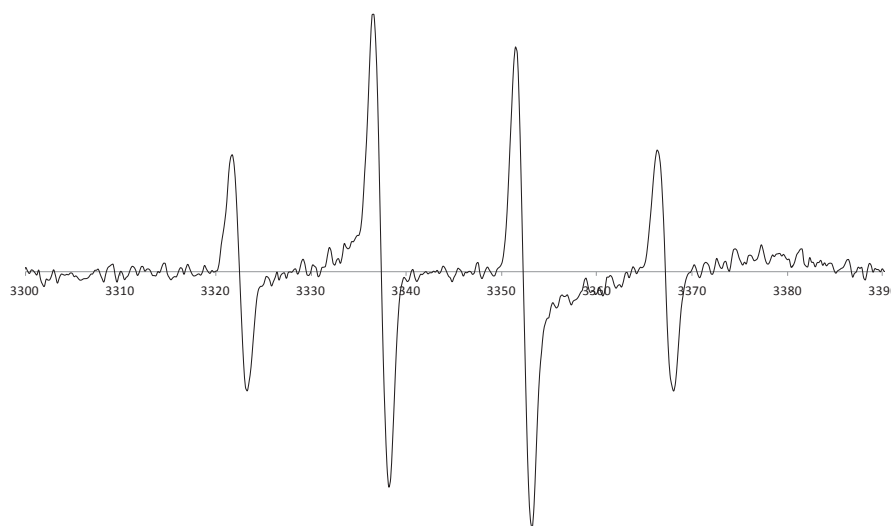
Discussion

The FT-IR spectroscopy showed the diversity of the acidic properties of the anatase samples. It must be noticed here that the 1 g.L^{-1} samples suspensions pH are 3.2-3.4 for all samples except for the P25 with a pH of 4.3. As stated earlier, one of the key points for the degradation of a pollutant is the quality of the interaction with the photocatalyst surface. This is even more crucial when dealing with degradation mechanisms that involve directly excited surface electrons or holes. In the present experimental conditions, both an adsorption of the RhB dye with the carboxylate group or with the

amino groups are possible. Since in most systems no N-deethylation is observed, it is possible that the carboxylate group of the dye is adsorbed on the acidic sites of the samples. This may be different in the ACubes sample where different surface sites are present and where the remaining of the oleic acid adsorbed via their carboxylate group may compete with that of the dye. The good photocatalyst efficiency of the AGLu sample toward RhB degradation, even better than the P25 reference, may then be attributed to the larger number of surface acidic sites and their higher strength. The sample which appears to be the most acidic in terms of the remaining adsorbed water after activation, Brönsted and Lewis sites is indeed the AGLu one. Consequently, these acidic {101} faces may be responsible for the high efficiency of the nanoparticles toward the degradation of the RhB. In a previous study on the protonation equilibrium on anatase surfaces at the liquid-solid interface followed by a Proton Affinity Distribution, the {101} faces of these elongated bipyramids were shown to displayed the most acidic sites in solution.⁴²

Of course, the photocatalytic process may not be reduced to the study of the dye adsorption on the photocatalyst and the amount of photogenerated reactive species such as radicals at the surface of the semiconductor, is of particular importance. Indeed, either the RhB oxidation occurs directly with the photogenerated holes located on the titania surface or indirectly with other reactive species from H₂O or O₂. As explained elsewhere,⁴ the HO• radical may be responsible for the indirect oxidation of organic species. That is why the amount of reactive oxygen species (ROS) created in solution was measured by EPR.⁴³ A spin trapping molecule ... (DMPO) was used to stabilize the hydroxyl radical HO• through the formation of the spin adducts •DMPO-OH that allows a quantification of the production of that radical in the studied titania samples under UV exposure (spectrum of the spin-adduct obtained with the P25 photocatalyst reported on figure 12).

Fig. 12: EPR spectra corresponding to the •DMPO-OH adduct of the P25 sample (measured $a_N = a_H =$



15.0 (for 15.05 theoretically). The intensity of the peaks corresponds to a 1:2:2:1 ratio as expected.⁴⁴

A quantitative comparison of the •DMPO-OH production by all the samples for different UV irradiation exposure times is reported in figure 13.

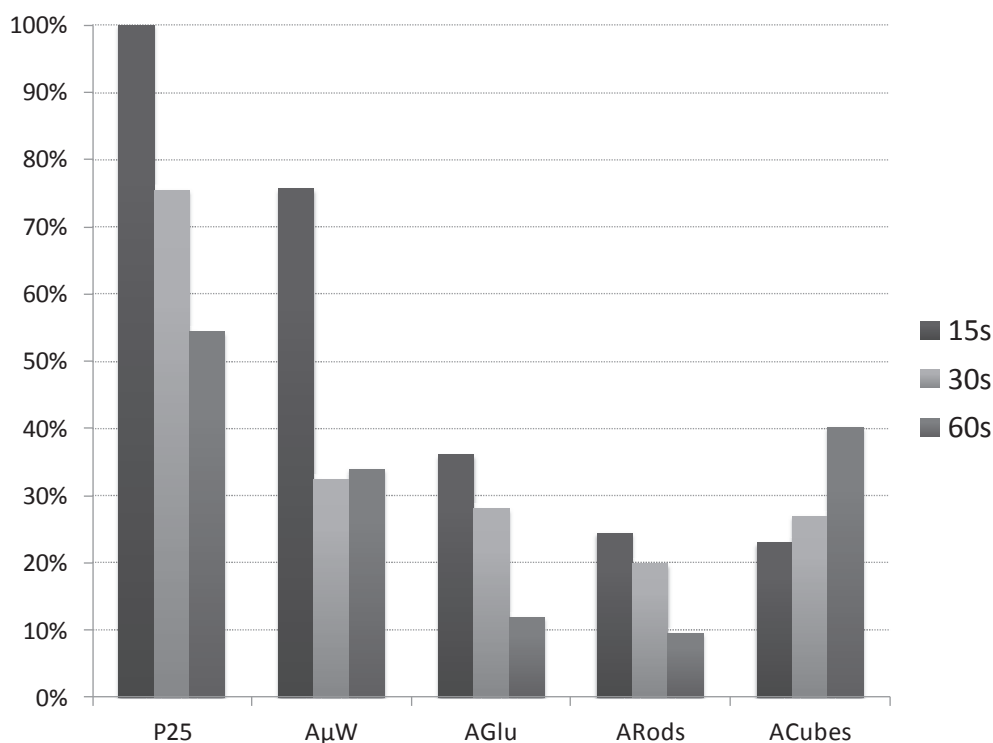


Fig.13: Relative •DMPO-OH production of the studied samples for different UV irradiation exposure times

The decrease of the •DMPO-OH amount with time observed for almost all samples but the ACubes sample, is due to the photodegradation of the spin-trapping molecule itself. For the ACubes sample, the increase of the spin-adduct concentration due to the increasing amount of spin-trapping adduct generated that is not compensated by the low photocatalytic activity of the sample. In SI fig.K, longer irradiation exposure times are reported for that sample. The accumulation of the •DMPO-OH adduct increases till 2 min of exposure and then start decreasing. For the RhB degradation test, the •DMPO-OH adduct production cannot directly be correlated to the photocatalytic activity. Indeed, the reference photocatalyst P25 produces twice more hydroxyle radicals than the AGlu sample for only half the photocatalytic efficiency in RhB degradation. Finally, the EPR measurements confirm that the RhB degradation occurs mainly through a direct charge carrier transfer at the particles surface, when the dye is adsorbed on surfaces presenting the strongest surface acidity. However, the good photocatalytic efficiency of the AGlu sample cannot be generalized and another publication describing in details the photocatalytic efficiency of the AGlu sample on different photodegradation reactions show for instance that the phenol degradation is correlated to HO• production. Indeed, the proposed degradation mechanism of this pollutant require the presence of reactive radicals for an indirect degradation at low concentrations. Overall, all the characterizations presented are supporting that the most acidic sample AGlu, exposing {101} faces is thus the best photocatalyst for a direct reduction of the RhB.

In the comparison of the ARods and AGlu sample that both expose mainly the {101} faces, the regularity, the higher specific area or cleaner surface of the latest accounts for the improved efficiency. A certain degree of anisotropy and particles orientation was shown to be useful to improve the photogenerated charge separation and thus the photocatalytic efficiency. The ARods and AμW sample that display a pronounced anisotropy of the crystallites should present both a good efficiency.

Yet, those two samples differ on the growth axis of the rods and consequently, on the nature of the exposed crystallographic faces. As a matter of consequences, the surface acidities and the photocatalytic efficiency are really different. The A μ W sample should at least partly present the same acidic sites as the ARods sample for it also displays {101} surface but interestingly it does not exhibit any physisorption and Brönsted sites. The more interesting feature of this sample is that it presents two different morphologies and mainly two exposed crystallographic faces. With the FT-IR spectra, indeed, the two kinds of acidity noticed at 1600 and 1040 cm⁻¹ are specific to this sample and may be attributed to the {100} faces exposed by the rods population. The acidity corresponding to those bands and the lower photocatalytic efficiency when compared to AGlu may be explained by the sites of the {100} faces being less acidic than those of {101}. Indeed, previous DFT calculations on different anatase surfaces using the MUSIC showed that the {100} faces were relatively the most basic crystallographic faces.⁴²

The less efficient photocatalyst in the present study is the ACubes sample. It is the only one that presents significant amounts of the {001} faces. Several studies propose that surface as the most active one among the anatase facets which goes against the results of the present study.^{28,45-47} However, the platelets exposing high amounts of {001} facets are synthesized using hydrofluoric acid as shaping agent and the cleaning steps generally give clean surface.²⁹ In the present case the protocol inspired from *Sugimoto & al.* implies the presence of the oleic acid molecules that favors the formation of the {001} faces but that may alter the photocatalytic efficiency of the sample. The issue is then that reactive faces such as {001} are difficult to obtain without reconstructions if a too harsh cleaning is used. However, the N-deethylation during the photocatalytic experiment shows that a specific adsorption of the dye is occurring for this sample. It is even surprising to see that the sample that displays the largest RhB surface binding presents adsorbed oleic acid remaining. It is then worth reminding here that a specific band in FT-IR was observed in that ACubes sample that could be responsible of another kind of acidic site. These sites may be responsible for the strong specific adsorption of the RhB via the amino group. A parallel can be drawn here with the efficiency of those different sets of particles in dye sensitized solar cells (DSSC) reported in a previous.³ The ACubes sample presented a better efficiency than the AGlu sample for it was able to adsorb higher amounts of the N719 dye and to ensure a better transfer of the harvested electrons. This clearly points out that the tuning of a material shape must be done specifically for a targeted application and in that case of photocatalysis for one targeted pollutant.

Conclusions

The sol-gel synthesis techniques in aqueous medium were efficiently applied to obtain a set of four different morphologies of pure anatase nanoparticles. Three of the prepared samples were shown to efficiently degrade rhodamine B when compared to the P25 reference. A correlation between the nature of the exposed surfaces, the corresponding surface acidic behavior and the photocatalytic activity could be drawn. More precisely, the sample A μ W obtained by using the microwave oven exposing the less acidic {100} faces seems to be less efficient than AGlu exposing mainly the {101} ones. An additional coupling of those results with the quantification of ROS production by the different samples had us conclude that the tailoring of anatase exposed surface may be of paramount importance when considering the photodegradation of a pollutant that involve a direct transfer of photogenerated charge carriers on the adsorbed molecule. This experimental study paves the way to a more theoretical approach of the selection of the best TiO₂ photocatalyst morphology for a defined pollutant that may be degraded directly on the surface. Indeed, it may be interesting to study through

first principle calculation the adsorption modes of a defined pollutant on the different surface of anatase in order to predict the place where the charge carrier transfer is the more efficient. The experimental methodology, on the well-known anatase structure could also be transferred on other photocatalysts to enhance their efficiencies without using dopants or making heterostructures.

Supplementary information

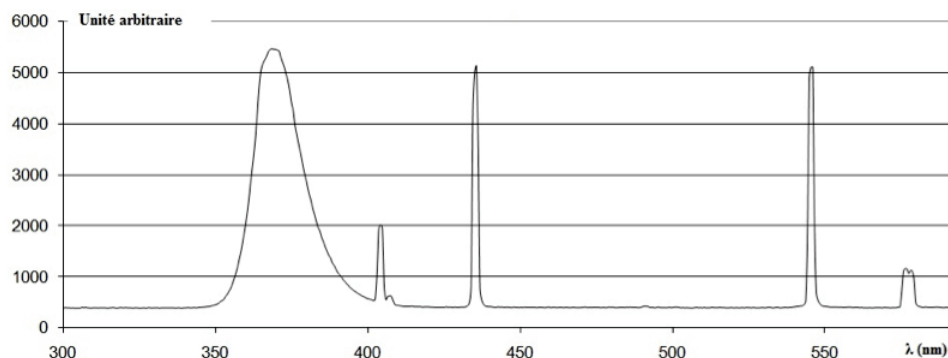


Fig. A: UV-NIR spectrum of the PLL 18 UV-A lamp used for the photocatalysis test and the irradiation for the ROS analysis by EPR (Phillips ©)

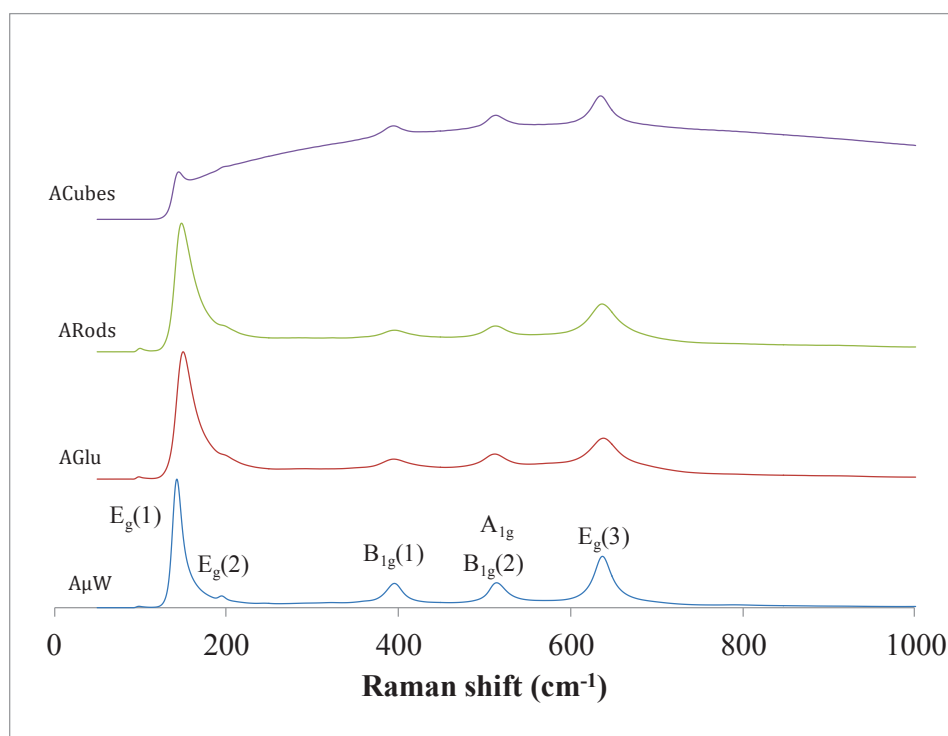


Fig. B: Raman spectra for all the anatase samples

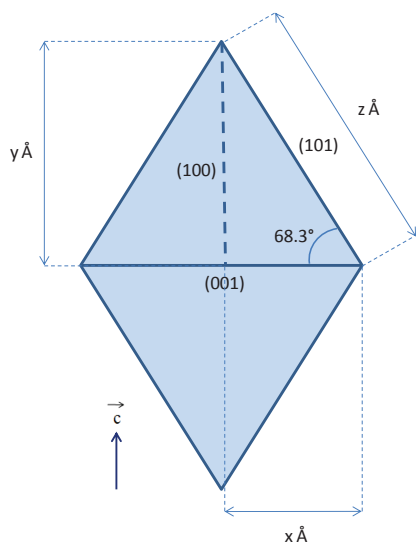


Fig C. Anatase perfect bipyramid.
Anisotropy ratio $y/x = \tan 68.3^\circ = 2.51$

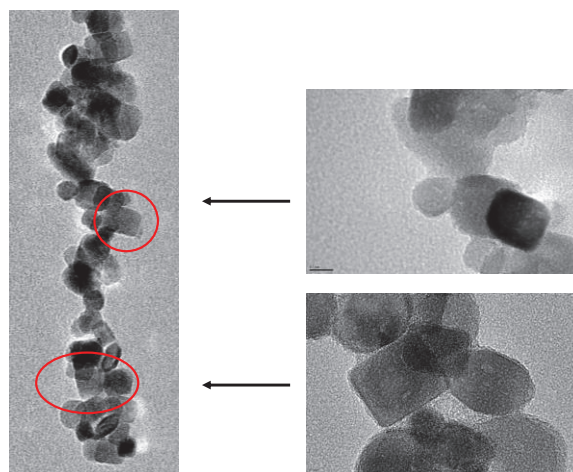


Fig D. TEM tomography movie and
snapshots for ACubes sample

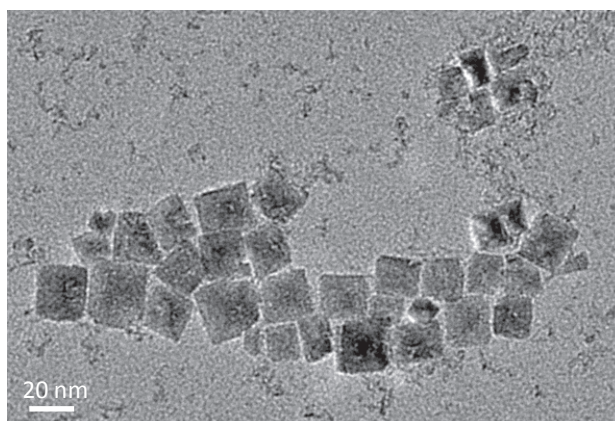


Fig. E: ACubes sample with smoother washing

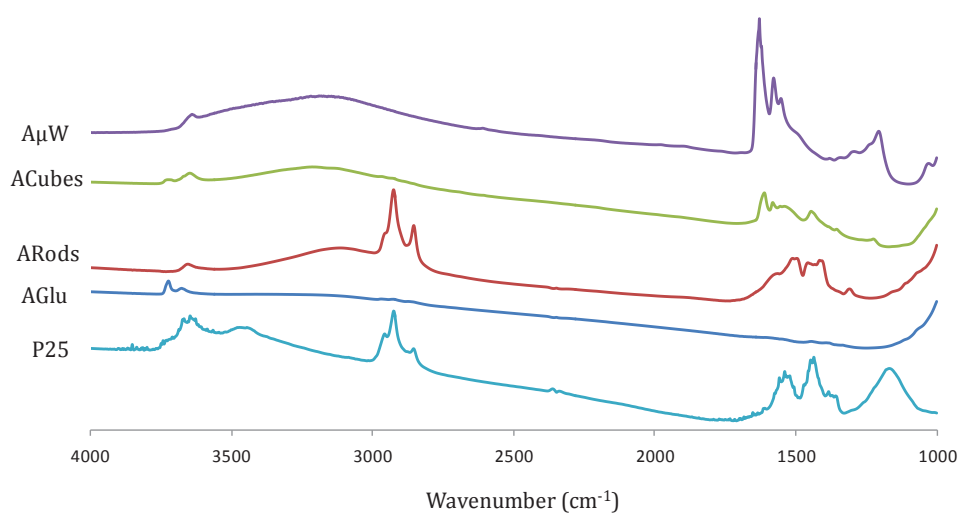


Fig. F: Recorded FT-IR spectra after sample activation (d_0)

Fig. G: Optical gaps (cf annexe du manuscrit)

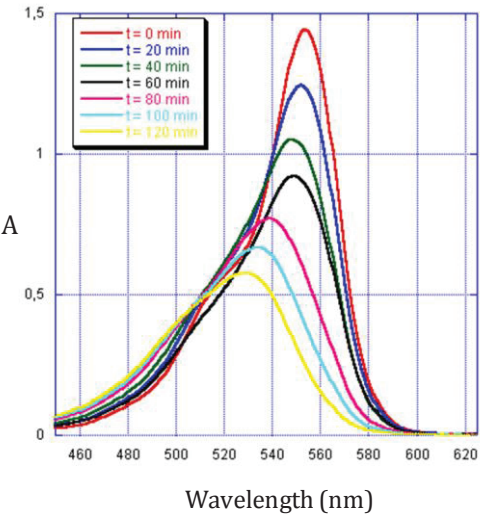


Fig H. Photodegradation of the RhB molecule with the N-deethylation

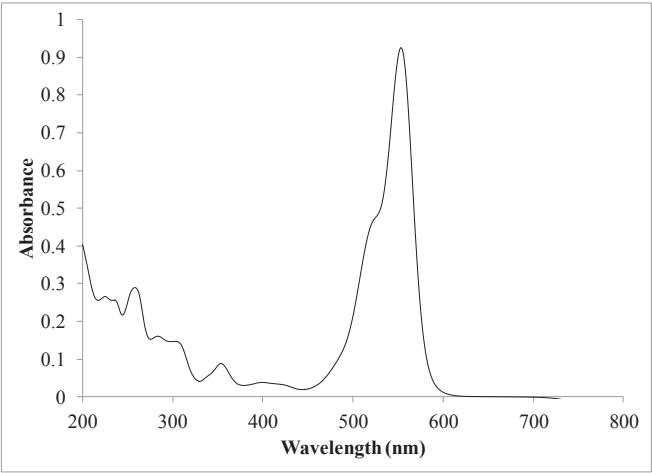


Fig I. Rhb absorption spectrum

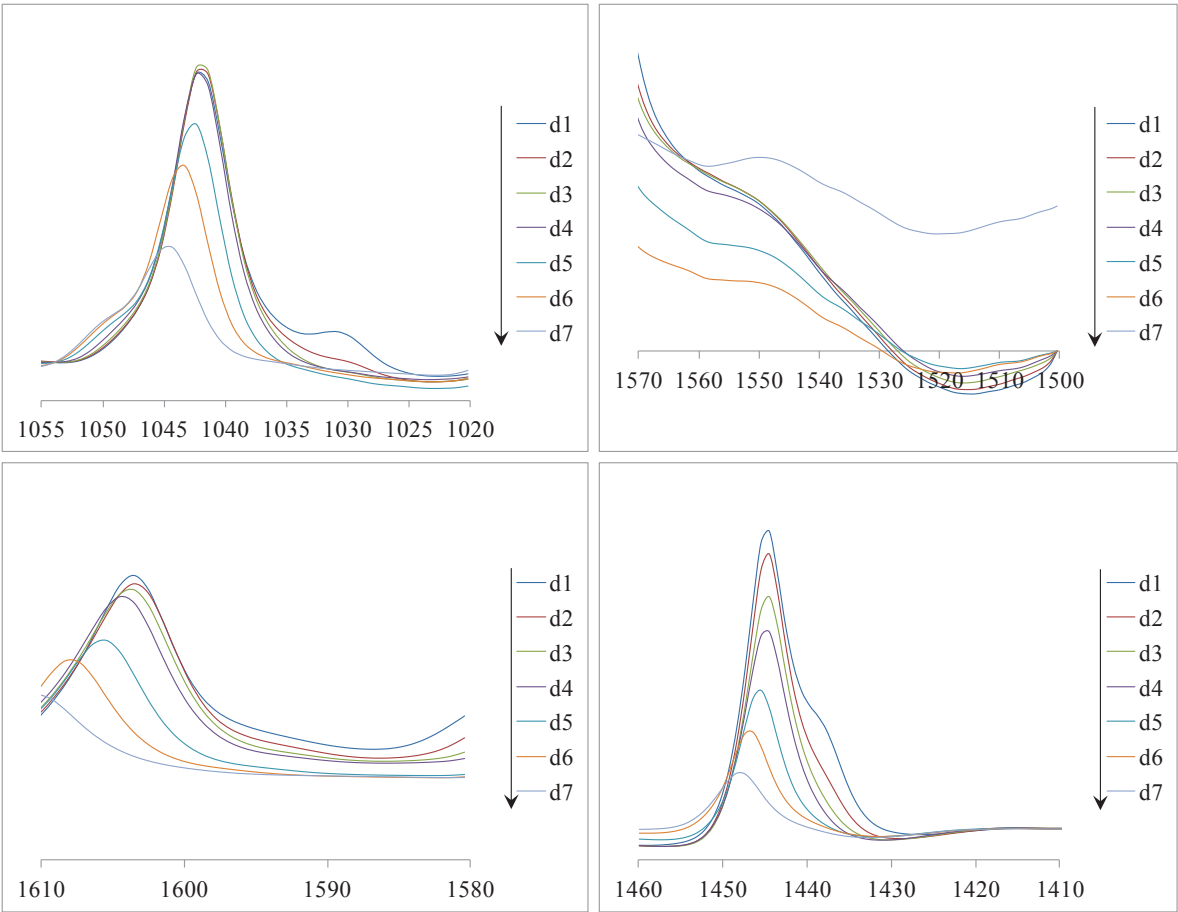


Fig. J. FT-IR spectra for the pyridine desorption on the P25 sample

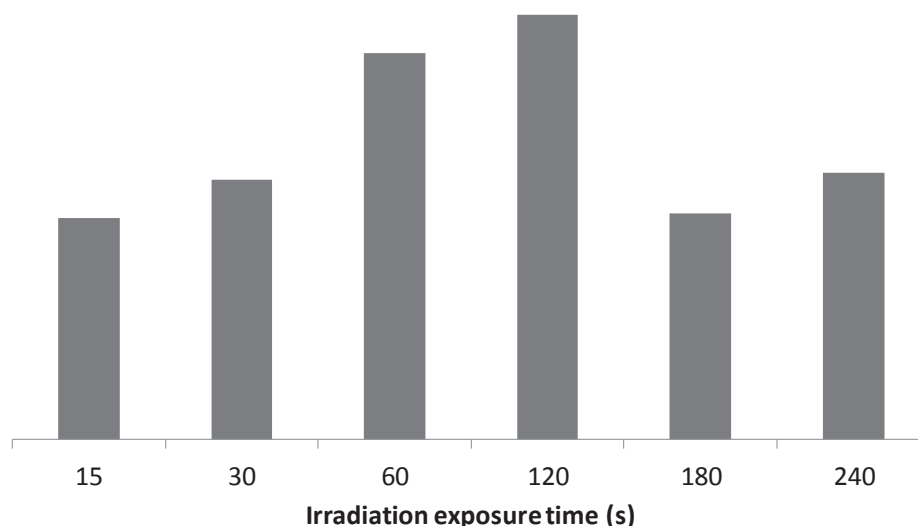


Fig. K. •DMPO-OH production for ACubes

References

- Chen, X. & Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
- Ito, S., Murakami, T. N., Comte, P. Liska, P. Grätzel, C. Nazeeruddin, M. K. & Grätzel M. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %. *Thin Solid Films* **516**, 4613–4619 (2008).
- Magne, C., Dufour, F., Labat, F., Lancel, G., Durupthy, O., Cassaignon, S. & Pauporté T. Effects of TiO₂ nanoparticle polymorphism on dye-sensitized solar cell photovoltaic properties. *J. Photochem. Photobiol., A* **232**, 22–31 (2012).
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
- Koelsch, M., Cassaignon, S., Minh, C. T. T., Guillemoles, J. F. & Jolivet, J. P. Electrochemical comparative study of titania (anatase , brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. *Thin Solid Films* **452**, 86–92 (2004).
- Sun, Q. & Xu, Y. Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO₂ for Organic Degradation in Water. *J. Phys. Chem. C* **114**, 18911–18918 (2010).
- Prieto-Mahaney, O. O., Murakami, N., Abe, R. & Ohtani, B. Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium (IV) Oxide Powders. *Chem. Letters* **38**, 238–239 (2009).
- Zhang, H. & Banfield, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem.* **8**, 2073–2076 (1998).
- Pan, J., Liu, G., Qing, G., Lu, M. & Cheng, H. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2133–2137 (2011).
- Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2433 (2003).
- Jolivet, J.-P. *De la Solution à l'Oxyde*. InterEditions (1994).
- Sugimoto, T., Zhou, X., Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 53–61 (2003).
- Dufour, F., Cassaignon, S., Durupthy, O., Colbeau-justin, C. & Chanéac, C. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven ? *Eur. J. Inorg. Chem.* 2707–2715 (2012).
- Durupthy, O., Bill, J. & Aldinger, F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Crystal Growth & Design* **7**, 2696–2704 (2007).
- Sugimoto, T., Zhou, X., Muramatsu, A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 53–61 (2003).
- Pottier, A., Chanéac, C., Tronc, E., Mazerolles, L. & Jolivet, J.-P. Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media. *Journal of Materials Chemistry* **11**, 1116–1121 (2001).
- Lazzeri, M., Vittadini, A. & Selloni, A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B* **63**, 155409 (2001).
- Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Reports* **48**, 53–229 (2003).
- Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small* **4**, 310–325 (2008).
- Kanie, K. & Sugimoto, T. Shape control of anatase TiO₂ nanoparticles by amino acids in a gel-sol system. *Chem. Commun. (Camb.)* **14**, 1584–5 (2004).

21. Jolivet, J. P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O. & Portehault, D. Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *C.R. Chimie* **13**, 40–51 (2010).
22. Buonsanti, R., Carlino, E., Giannini, C., Altamura, D., de Marco, L. *et al.* Hyperbranched Anatase TiO₂ Nanocrystals: Nonaqueous Synthesis, Growth Mechanism, and Exploitation in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19216–19239 (2011).
23. Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4545–4549 (2003).
24. Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25 ? Crystalline composition analysis , reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A* **216**, 179–182 (2010).
25. Hurum, D. C., Gray, K. A., Rajh, T. & Thurnauer, M. C. Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO₂ : Surface versus Lattice Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **109**, 977–980 (2005).
26. Deiana, C., Fois, E., Coluccia, S. & Martra, G. Surface Structure of TiO₂ P25 Nanoparticles : Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21531–21538 (2010).
27. Chen, F., Zhao, J. & Hidaka, H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst. *International J. Photoenergy* **5**, 209–217 (2003).
28. Liu, S., Yu, J. & Jaroniec, M. Anatase TiO₂ with Dominant High-Energy {001} Facets : Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Mater.* **23**, 4085–4093 (2011).
29. Luan, Y., Jin, L., Xie, Y., Sun, X., Feng, Y. & Fu, H. Exceptional Photocatalytic Activity of 001-Facet-Exposed TiO₂ Mainly Depending on Enhanced Adsorbed Oxygen by Residual Hydrogen Fluoride. *ACS Catal.* **3**, 1278–1385 (2013).
30. Saison, T., Chemin, N., Chanéac C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., Maugé, F., Beaunier, P. & Jolivet, J. P., Bi₂O₃, BiVO₄ and Bi₂WO₆: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5657–5666 (2011).
31. Dambournet, D., Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J., Nickkho-amiry, M., Daturi, M. & Winfield, J. M. The use of multiple probe molecules for the study of the acid–base properties of aluminium hydroxyfluoride having the hexagonal tungsten bronze structure : FTIR and [³⁶Cl] radiotracer studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1369–1379 (2009).
32. Turek, A. M., Wachs, I. & DeCanio, E. Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 5000–5007 (1992).
33. Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods . An attempt at systematization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 723–736 (1999).
34. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-sagheer, F. A. & Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A* **190**, 261–274 (2001).
35. Maugé, F., Binet, C. & Lavalley, J. C. IR characterization of metal catalysts using CO as probe molecule. *Catalysis by Metals* **6**, 1–17 (1997).
36. Parry, E. P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catalysis* **2**, 371–379 (1963).
37. Dzwigaj, S., Arrouvel, C., Breysse, M., Geantet, C., Inoue, S. *et al.* DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy. *J. Catalysis* **236**, 245–250 (2005).
38. Herman, G. S., Sievers, M. R. & Gao, Y. Structure Determination of the Two-Domain (1x4) Anatase TiO₂ (001) Surface. *Phys. Rev. Letters* **84**, 3354 (2000).
39. Travert, A., Vimont, A., Sahibed-dine, A., Daturi, M. & Lavalley, J. Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides. *Applied Catalysis A* **307**, 98–107 (2006).
40. Scokart, P. O. & Rouxhet, P. G. Comparison of the Acid-Base Properties of Various Oxides and Chemically Treated Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **86**, 96–104 (1982).
41. Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J. C., Daturi, M., Wiersum, A. D. *et al.* Infrared Study of the Influence of Reducible Iron(III) Metal Sites on the Adsorption of CO , CO₂, propane , propene and propyne in the Mesoporous metal-organic framework MIL-100. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11748–11756 (2011).
42. Ahmad, M. A., Prélôt, B., Dufour, F., Durupthy, O., Razafitianamaharavo, A., *et al.* Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO₂ Studied by Adsorption Techniques. 2. Solid – Liquid Interface. *J. Phys. Chem. C* **117**, 4459–4469 (2013).
43. Herrmann, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* **34**, 49–65 (2005).
44. Dvoranová, D., Brezová, V., Mazúr, M. & Malati, M. A. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B* **37**, 91–105 (2002).
45. Zheng, Y., Lv, K., Wang, Z., Deng, K. & Li, M. Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {001} facets. *J. Mol. Cat. A* **356**, 137–143 (2012).
46. Zhao, Z., Sun, Z., Zhao, H., Zheng, M., Du, P. *et al.* Phase Control of Hierarchically Mesoporous Anatase TiO₂ Microspheres Covered with {001} facets. *J. Mater. Chem.* **22**, 21965–21971 (2012).
47. Li, J. & Xu, D. Tetragonal faceted-nanorods of anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of active {100} facets. *Chem. Commun. (Camb.)* **46**, 2301–2303 (2010).

4.2. Résumé et compléments

La complémentarité des méthodes de caractérisation a permis de confirmer que les premières étapes de dégradation de la RhB étaient principalement réalisées par oxydation directe du colorant. En effet, l'activité photocatalytique la meilleure a été obtenue non pas avec les particules produisant la plus grande quantité de ROS mais bien avec l'échantillon exposant la plus forte acidité. La FT-IR *in situ* permet la comparaison de la nature des sites acides présents en surface des morphologies modèles d'anatase. Ceci étant, ce n'est pas parce que l'on examine des sites de Lewis sondés par la pyridine (adsorbée par le doublet non liant de l'azote) que cela préjuge d'une adsorption de la RhB par un doublet non liant de l'azote également. En effet, l'étude FT-IR est réalisée dans des conditions singulièrement différentes de la photocatalyse puisque la mesure est réalisée dans le vide et non en solution. Un site acide de Lewis en phase gaz peut s'hydroxyler pour devenir un site acide de Brønsted. Ainsi, si la nature de l'acidité du site observée en FT-IR peut être importante, elle ne peut directement être reliée à la nature de l'acidité du même site en solution pendant le test photocatalytique.

AGlu est le meilleur photocatalyseur pour la dégradation de la RhB car il présente les sites les plus acides parmi les différentes morphologies d'anatase et le *P25*. La FT-IR a montré non seulement qu'il possédait l'acidité la plus forte grâce à la quantité de pyridine toujours adsorbée à 200 °C sous vide secondaire mais aussi car le nombre d'onde correspondant au mode ν_{8a} est le plus grand à cette température parmi tous les échantillons. De plus, il est le seul photocatalyseur pour lequel on peut observer sans ambiguïté des sites d'acidité de Brønsted (en général peu observées dans le cas d'oxydes métalliques comme TiO_2) et des sites permettant la physisorption. En revanche, la production de HO^\bullet est clairement plus faible que celle de *P25* et *AμW*. Il apparaît alors clairement pourquoi, pour la dégradation du phénol, *AGlu* est moins efficace que *P25* (publication 2). Pour un mécanisme indirect impliquant la réactivité de ROS comme dans le cas de la dégradation du phénol, cette morphologie est défavorisée.

Les hydroxyles en surface correspondent à un nombre d'onde attendu et la FT-IR permet donc de confirmer que l'échantillon *AGlu* n'expose qu'un type de face cristallographique, la face {101}, en adéquation avec les images HRTEM et la stabilisation thermodynamique de cette face par l'acide glutamique. La face {101} présenterait donc des sites dont l'acidité est plus forte que les sites disponibles sur les autres faces. Nous ne décrivons pas ici une face globalement plus acide comparativement aux autres, mais bien la présence de sites à la réactivité plus forte. Sur une même surface, il existe donc des sites présentant une acidité différente. L'étude FT-IR de la publication 2 sur laquelle nous n'étions pas encore revenus, afin de donner au lecteur une vision complète du travail, le montre bien avec l'exemple de *AGlu-3w* et *8w*. En effet, nous discutons dans cette publication de l'influence des lavages sur l'acidité de l'échantillon. Or il semble que les lavages ne permettent pas d'adsorber davantage de pyridine (au contraire, moins de pyridine est adsorbée initialement sur *AGlu-8w* que sur *3w*) mais permettent d'exposer des sites acides plus forts. Ainsi, à travers les deux publications, il apparaît clairement que la face {101} exposée par *AGlu* présente des sites dont l'acidité est particulièrement forte et permet ainsi l'oxydation directe et efficace de la RhB. Il est probable que d'autres polluants dont l'interaction et mécanisme de dégradation sont de même nature suivent ce même modèle.

Le second échantillon qui s'est révélé particulièrement intéressant au cours de cette étude est *AμW*. Tout d'abord, il s'agit de l'échantillon le moins acide parmi les nanoparticules testées, ce qui explique son activité photocatalytique moyenne pour la dégradation de la RhB. En revanche, ces particules

d'anatase permettent la production la plus forte de radicaux HO^\bullet . Cet échantillon pourrait donc convenir davantage à l'oxydation indirecte de polluants. L'étude des hydroxyles de surface a confirmé l'assignation des faces cristallographiques proposée par étude HRTEM. *A μ W* présente une acidité particulière, non observée pour les autres échantillons, qui pourraient être dues à l'exposition de la face {100}.

ARods présente une acidité moyenne, comme l'activité photocatalytique associée observée. La présence de faces {101} semble être confirmée par les mesures FT-IR. La production de HO^\bullet est également faible comparativement aux autres échantillons. *ARods*, même s'il présente la même taille de cristallite et une anisotropie comparable à *A μ W*, montre une réactivité nettement différente. L'axe de croissance des bâtonnets n'est pas identique dans les deux cas mais les faces exposées semblent majoritairement les mêmes, {100} et {101}. Du point de vue de l'adsorption de la RhB et de sa dégradation, les échantillons sont en effet très semblables. En revanche, ce n'est pas le cas pour la production de ROS. Comme nous l'avons évoqué dans la publication 1, la TRMC peut montrer une meilleure création et durée de vie de porteurs de charge grâce à la cristallinité de l'échantillon. De plus, la présence de molécules organiques sur les surfaces d'*ARods* pourrait être responsable de la différence dans la génération de ROS.

Enfin, *ACubes* est un échantillon peu acide. Les sites d'acidité faibles observés en FT-IR pourraient être responsables du mode d'adsorption spécifique de la RhB conduisant à la N-dééthylation. L'organique résiduel apparaît à nouveau très présent sur cet échantillon en FT-IR et nuit à l'interprétation. En revanche, la faible quantité de $\bullet\text{DMPO-OH}$ produite et le comportement d'accumulation confirment la faible activité photocatalytique de cet échantillon. Ainsi, si *ACubes* semble le meilleur candidat pour les cellules solaires à colorant, ce ne sera pas le cas de la dégradation photocatalytique d'un polluant dans l'eau, quel que soit le mécanisme.

Après cette étude, il apparaît, notamment dans le cas d'*AGlu*, que le comportement acide de certains sites de surface détermine l'activité photocatalytique du matériau les exposant. Nous avons ainsi voulu aller plus loin dans l'étude de l'acidité de surface en fonction des morphologies des particules et donc des faces exposées.

5. Modélisation DFT et calculs MUSIC

La chimie théorique permet d'apporter des informations locales comme l'acidité des sites exposées par les faces cristallographiques de l'anatase.

Si nous avons pu, avec l'échantillon *AGlu*, obtenir quasi exclusivement l'expression de la face {101} de l'anatase, aucune morphologie ne présente uniquement la face {100} ou {001}. De plus, les coins, les bords, les marches, etc. peuvent présenter des réactivités spécifiques. Ainsi, en dehors d'études sur monocristaux, il est impossible d'isoler une surface de TiO_2 pour en étudier correctement les propriétés de surface en milieu réactionnel. C'est pourquoi modéliser les faces de l'anatase permet d'obtenir des surfaces modèles qui donnent accès à la topographie locale de ces surfaces.

Le modèle MUSIC que nous allons présenter lie la géométrie de la surface à l'acidité des sites exposés. Pour cela, le modèle considère classiquement les distances Ti-O de surface extraites d'un modèle « bulk ». Pourtant, la relaxation de la surface en présence d'eau est un paramètre de première importance pour la détermination de l'acidité des sites de surface. Nous avons donc construit les

surfaces des faces {101}, {100} et {001} de l'anatase puis nous avons ajouté une couche d'eau. Les conséquences de la relaxation de ces surfaces est différente pour chaque face cristallographique.

5.1. Cellules hydratées

Nous avons mené des calculs DFT en condition périodique (ondes planes et fonctionnelle pure GGA) à l'aide du code VASP afin de construire les cellules. Les cellules non hydratées ont été réalisées avec la collaboration d'Asmae Bouzoubaa (post-doctorante au LCMCP).

Pour obtenir l'état d'hydratation maximale théorique des surfaces, nous avons choisi de compléter les atomes de titane en défaut de coordinence avec un oxygène d'une molécule d'eau (à environ 1,9 Å) et d'ajouter ensuite des molécules d'eau 'physisorbées' de sorte que chaque oxygène à la surface puisse former deux liaisons hydrogène. Cela répond à la nécessité dans le cas de calculs sur cellules périodiques de conserver une neutralité de charge globale ainsi qu'à la construction d'un réseau de liaisons hydrogènes envisagé comme première couche d'hydratation. Les distances entre les molécules d'eau et la surface après optimisation de la géométrie ainsi que l'énergie totale de la cellule non hydratée E_{nue} , de la cellule hydratée E_{hyd} et la différence $\Delta E_{\text{hyd}} = E_{\text{hyd}} - E_{\text{nue}} - N_{\text{eau}} \cdot E_{\text{eau}}$ (N_{eau} est le nombre de molécules d'eau totale de la cellule, $E_{\text{eau}} = -14,425$ eV) sont présentées dans le tableau III.11. Les surfaces sont représentées sur la figure III.12.

Pour toutes les surfaces, les distances entre les titanes avec défaut de coordination et les oxygènes des molécules d'eau adsorbées ont été augmentées aux alentours de 2,1 Å. On n'observe cependant pas, par rapport à l'état initial introduit dans le calcul, de désorption, de déplacements ou de dissociation des molécules d'eau.

Un groupement de surface appelé $\mu_n\text{-OH}$ correspond à un groupement hydroxo adsorbé sur n atomes de titane. $\mu_1\text{-OH}_2$ désigne un groupement aquo lié à un titane et $\mu_3\text{-O}$ un groupement oxo lié à 3 titanes. La nature des groupements obtenus correspond à ce qui est obtenu dans les conditions de calcul. Expérimentalement, ce sont en revanche des équilibres avec le solvant qui définiront la nature des groupements de surface.

Tableau III.11. Tableau compilant les distances moyennes interatomiques, taux de recouvrement Θ et énergie de stabilisation par hydratation des surfaces

Face	{101}	{001}	{100}
$d(\text{Ti}_{\text{surf}}\text{-O}_{\text{eau}})$ (Å)	2,2	2,1	2,1
$d(\text{O}_{\text{surf}}\text{-H}_{\text{eau}})$ (Å)	1,8	1,9	1,7
Θ (nm ⁻²)	10,18	14,1	10,18
ΔE_{hyd} (J/m ²)	-0,878	-0,996	-0,977

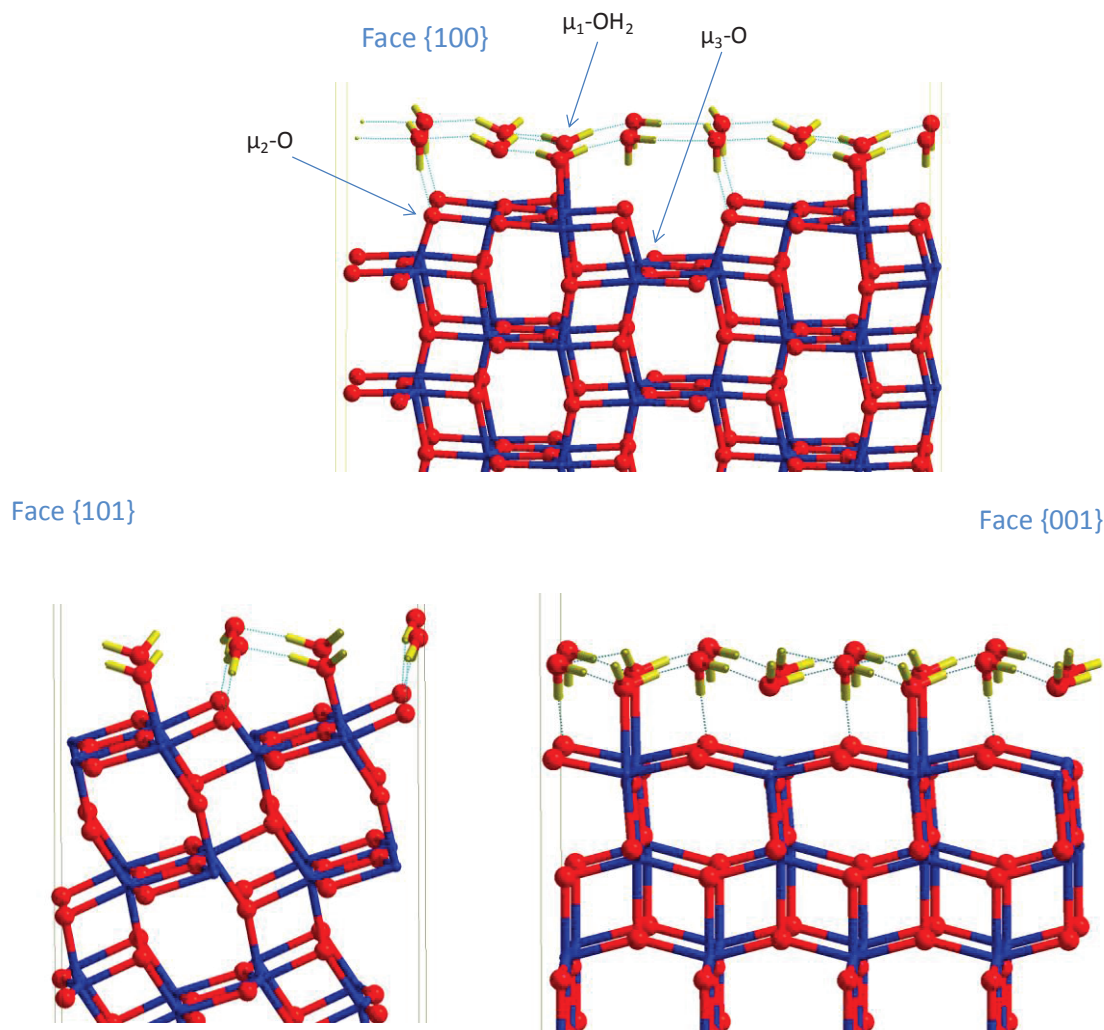


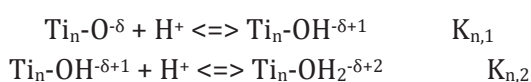
Figure III.12. Cellules DFT des surfaces {100}, {101} et {001} de l'anatase. Sur la figure est indiquée la désignation des coordinations des groupes de surface

La différence notable observée par l'hydratation des trois cellules est que le taux de recouvrement par les molécules d'eau de la face {001} est plus grand que pour les autres faces, ce qui pourrait être lié à sa moins grande stabilité thermodynamique.

De plus, à partir de ces cellules DFT, il est possible de prédire l'acidité des sites exposés par les trois faces de l'anatase.

5.2. Acidité des faces cristallographiques

Hiemstra & al. a développé un modèle permettant de prédire les constantes d'équilibre de protonation d'un groupement de surface comme $\text{Ti}_n\text{-O}$ définies selon les équations ci-dessous.³³



avec δ la charge partielle non entière d'un oxygène de surface. Ces constantes d'équilibre vont permettre de comparer la force des sites acides de Brønsted présents à la surface exposée par les

différentes faces cristallographiques de l'anatase. Le modèle MUSIC permet de donner la charge des atomes d'oxygène de surface à partir des constantes d'équilibre.

Pour TiO_2 , la charge du Ti(IV) va être répartie sur les oxygènes le coordonnant. Contrairement aux atomes de titane dans le cœur du matériau, les atomes de titane de surface peuvent être sous-coordinés. La charge transférée va donc dépendre de la valence des liaisons formées avec les atomes d'oxygène voisins. Dans le cas d'une liaison métal-oxygène, la valence de la liaison peut être définie comme :

$$s_O = e^{r_0 - r} / b$$

avec r la longueur de la liaison, r_0 une constante empirique dépendant du métal (1,815 Å dans le cas du titane) et b une constante empirique égale à 0,37 Å. Plus la liaison $\text{d}_{\text{Ti-O}}$ est courte et plus la charge transférée sur l'oxygène est grande.

La charge résiduelle sur l'atome d'oxygène va dépendre non seulement de l'interaction avec le métal mais aussi des liaisons covalentes et/ou hydrogène que cet oxygène forme comme le montre l'exemple figure III.13. La somme des valences de liaisons autour de l'oxygène vaut alors :

$$\sum_{\text{tous les voisins}} s_i = \sum_{\text{voisins de Ti}} s_O + m s_H + n(1 - s_H)$$

avec m le nombre de liaison oxygène-proton et $s_H = 0,8$ la valence associée ; n le nombre de liaison oxygène-proton et $(1 - s_H) = 0,2$ la valence associée. La valeur de $(m + n)$ est égale au nombre total de protons liés à l'oxygène de surface est vaut 2 dans le cas de TiO_2 pour les groupements μ_1 et μ_2 et 1 pour les groupements μ_3 .³³

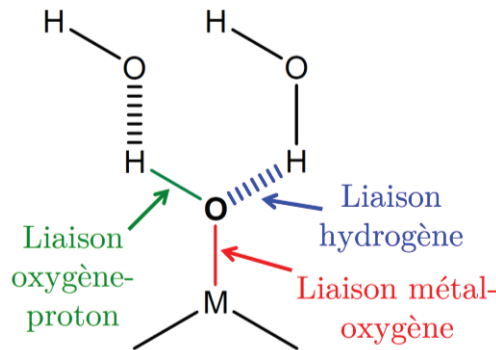


Figure III.13. Exemple d'un groupement de surface $\mu_2\text{-OH}$

Finalement, l'oxygène ne présente plus une valence de 2 mais une valence effective $\sum s_i$. La charge résiduelle portée par l'oxygène q_O vaut donc $\sum s_i - 2$.

Hiemstra & al. ont alors établi empiriquement une relation entre la constante de protonation K et la charge de l'oxygène comme :

$$\log K = -19,8 q_O$$

Ainsi, à partir des longueurs de liaison Ti-O que l'on obtient par calcul DFT, il est possible de calculer les constantes de protonation $K_{n,1}$ et $K_{n,2}$ et donc de caractériser l'acidité des sites de surface. Pour chaque surface relaxée, les distances Ti-O sont différentes et les surfaces présentent donc des sites d'acidité différente.

La publication suivante rapporte les résultats obtenus à partir du modèle MUSIC qui permettent la comparaison de l'acidité des différentes faces de l'anatase.

Hiemstra&al. ont élaboré le modèle MUSIC en déterminant les constantes empiriquement à partir des distances Ti-O de cœur, sans tenir compte de la relaxation après hydratation des surfaces. Ainsi, nous avons utilisé des cellules dont la surface était hydratée et relaxée, ce qui empêche (puisque l'on utilise tout de même les constantes empiriques que les auteurs ont déterminé) de faire une comparaison valable avec la véritable acidité en solution. Cependant, ce que l'on cherche ici est de dresser une comparaison théorique de l'acidité des groupements de surface sur les trois faces de l'anatase.

Pour obtenir une caractérisation expérimentale de l'acidité de surface des échantillons, nous avons besoin d'autres outils.

6. Caractérisations expérimentales de l'acidité de surface des échantillons

L'étude expérimentale faisant l'objet de la publication suivante est issue d'une collaboration entre le LCMCP et le laboratoire Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'énergie de l'Institut Charles Gerhardt (Montpellier) avec Mouhamad Ali Ahmad et Bénédicte Prelot supportée par l'ANR Nanosurf.

Deux types de méthodes expérimentales renseignant sur l'acidité des matériaux ont été utilisés et comparés aux calculs MUSIC : la mesure du PZNPC (*point of zero net proton charge*) et la mesure PAD (*proton affinity distribution*).

6.1. Contexte et principe

La première caractérisation est la mesure de la valeur du pH appelé PZNPC (*point of zero net proton charge*) dont la définition demande à être précisée. Usuellement, deux définitions du point de charge nulle sont utilisées.³⁴ Le point de charge nulle (PCN, ou *point of zero charge PZC*) est la valeur du pH pour laquelle un oxyde ne présente pas de charge de surface, en tenant compte de la couche de Stern. Le point isoélectrique (PIE, ou *isoelectric point IEP*) est la valeur du pH pour laquelle les charges positives et négatives se compensent. Ce qui nous intéresse ici est l'acidité de Brønsted des sites acides du TiO₂ et donc la valeur du pH pour laquelle la densité de charge due aux sites acides de Brønsted est nulle. C'est pourquoi il est appelé PZNPC. La mesure est réalisée par un dosage potentiométrique des surfaces des particules par la soude pour différentes forces ioniques.

Cependant, elle ne va fournir qu'une valeur moyennée de l'acidité des particules sans permettre de distinguer l'acidité spécifique d'une face cristallographique. Pour obtenir une information plus locale, des mesures de PAD (*proton affinity distribution*) ont été réalisées. Il s'agit d'isothermes d'adsorption de HO⁻ qui sont ensuite comparées à des isothermes théoriques. Il est alors possible de distinguer différents types de sites responsables de l'acidité globale des particules et peut-être de les assigner aux faces cristallographiques de l'anatase.

6.2. Publication 5. *Influence of morphology and crystallinity on surface reactivity of nanosized anatase TiO₂ by adsorption techniques.*
2. Solid-liquid interface

Dans la publication suivante, trois échantillons d'anatase non décrits dans ce manuscrit et dont la morphologie est mal définie sont utilisés. *ACubes* est appelé *OA*. L'échantillon *AGlu* a été étudié à partir de deux concentrations en titane mais avec un rapport Ti/Acide glutamique identique afin de fournir des proportions de faces {001}/{101} différentes. Ainsi, *Glu-H* correspond à l'échantillon *AGlu* avec davantage de faces tronquées {001} que *Glu-L*.

La publication concernant l'interface solide-gaz qui correspond à la première partie de ce travail est reportée en annexe de ce manuscrit et ne sera pas discutée davantage.

Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO₂ Studied by Adsorption Techniques.

2. Solid–Liquid Interface

**M. Ali Ahmad,[†] B. Prelot,^{*,†} F. Dufour,[§] O. Durupthy,[§] A. Razafitianamaharavo,[‡]
J.M. Douillard,[†] C. Chaneac,[§] F. Villiéras,[‡] and J. Zajac[†]**

[†]Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie, C.C. 1502
Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

[‡]Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS, ENSG, B.P 40, Université de Lorraine, 54501 Vandoeuvre-
lès-Nancy cedex, France

[§]Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UPMC, CNRS, Collège de France, UMR 7574 11 place Marcelin
Berthelot, 75231 Paris, France

Journal of Physical Chemistry C

Published Online: February 1, 2013

Abstract.

The aim of this study was to provide new insight into the evaluation of the effect of the crystallinity, size, and morphology of TiO₂-anatase nanoparticles on their acid–base properties at the solid–liquid interface. This was achieved through monitoring the evolution in the surface charge density with the solution acidity and point of zero net proton charge (PZNPC) for a set of anatase nanoparticles with a mean size in the 5–20 nm range and various shapes. Different anatase nanoparticles were obtained by a sol–gel synthesis approach using different precursors, pH conditions, and various inorganic or organic additives. The measured PZNPC values were found to vary more than one pH unit depending on the degree of crystallinity and presence of differently exposed surfaces. To discriminate slight differences in the surface reactivity at the solid–water interface, high-resolution titration curves of surface charge for each anatase sample were recorded, and a fine analysis by the titration derivative isotherm summation (TDIS) method and proton affinity distributions (PADs) was performed. They provided accurate data on the strength (pK position) of various local domains of proton adsorption with their relative surface contributions in relation with the particle morphology. The increase in the proportion of sites that are more present on the {101} faces or that of medium acid sites largely present on the {100} faces shifted the point of zero net proton charge to more acidic pH values for particles possessing a majority of such surfaces. In addition to these experiments, the relative acidity of the surface sites on the different surfaces of anatase was evaluated with the multisite complexation model (i.e., MUSIC model) applied to the theoretically optimized surfaces, and a comparison was drawn.

Introduction.

Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles have been extensively studied due to its many industrial applications such as photovoltaic^{1–3} cells and photocatalysis.^{4–7} Among the main polymorphs of TiO₂, the important interest is in the anatase phase because it is said to display higher activity for the applications quoted. Therefore, many studies have been devoted to the preparation of anatase nanoparticles with controlled characteristics and improved properties.^{8,9} Indeed, besides the high surface area due to the nanometric size of the particles, the crystallinity degree and the presence of

the differently exposed faces of TiO_2 appear also to be important factors influencing their properties.¹⁰⁻¹²

In the photovoltaic and photocatalytic applications, the photon uptake is a process that involves the bulk of the semiconductor nanoparticle or the dye adsorbed onto its surface. Then the material interface is involved in the charge transfer that will be more efficient if the interaction with the organic molecule is strong.¹³ This is the main reason why it is so important to evaluate the surface reactivity, especially under given experimental conditions. In the specific case of water decontamination with the use of TiO_2 , the solid–water interface is involved; its reactivity has already been widely documented in the literature.¹⁴⁻¹⁶ Numerous studies deal with the surface reactivity at the solid–gas interface,¹⁷⁻¹⁹ including the previous article.²⁰ Analogous investigation involving the solid–liquid interface is not so straightforward. Indeed, the material preparation for the solid–gas studies often involves ultrahigh vacuum treatments that may imply surface reconstructions²¹ or heating treatments that modify the hydration state of the surface.²² Even though the span of experimental techniques is reduced due to the presence of a solvent, the analysis of the TiO_2 /liquid interface is mandatory to shed light on the real reactivity of the material under more realistic experimental conditions.

Various definitions of the point of zero charge (PZC) may be found in the literature,²³⁻²⁶ and a clear distinction between the differently defined concepts has to be done. The PZC is defined as a pH value where the net charge (i.e., the global electric charge density σ) of the particle surface is zero. In this definition, the concentration of charged ions present in the inner sphere and their variation with the pH are taken into account.²⁷ Moreover, the definition of a PZC implies that all surfaces of the particles are close to being uncharged. From this viewpoint, this parameter differs from the isoelectric point (IEP) where the positive and negative charges on the surface (e.g., the {111} and {110} faces of cerium oxide) exactly compensate for one another.²⁸ To focus more on the surface reactivity of oxide surfaces as proton acceptors and donors, the point of zero net proton charge (PZNPC) is defined. This parameter is defined as a pH value where the net proton charge (i.e., the global proton charge density σ_H) of the particle surface is zero. It can be obtained by titration techniques. Here the only surface charge variations are due to the proton exchange, and special care must be given to any ions initially present at the solid surface at the beginning of the titration and to those added afterward. The PZNPC is considered as a standard property of oxides,²⁹ and various attempts³⁰⁻³² have been made to relate this chemical feature to the general characteristics of the metal oxide. More recent studies took into account different surface groups with a known chemical reactivity for a given oxide structure, but they did not always distinguish between the differently exposed surfaces of the particles studied^{13,33,34} or they only focused on one type of such surfaces.^{35,36} The dispersion of the experimental PZNPC values reported in the literature between 3.5 and 6.8 (Kosmulski^{37,38} and references therein) illustrates well the problem. Independent of the differences inherent to the particular experimental methodologies applied to measure the PZNPC, the nanometric size effect was suggested to explain the differences observed. Indeed, the PZNPC of particles bigger than 20 nm usually localized between 6.0 and 6.6³⁹⁻⁴¹ was higher than those measured for smaller objects (Zheng et al.⁴² reported a value of 5.7 for anatase with a mean particle size of 14.6 nm, and Kormann et al.⁴³ reported a value of 5.1 (± 0.2) for an average particle diameter below 3 nm). However, Ridley et al.⁴⁴ proposed a value of 6.85 for spherical anatase with a particle size of 4 nm which was at variance with the proposed trend. The protocol used to synthesize anatase particles (more particularly, the nature of organic and inorganic additives or counterions) was also found to impact the PZC or PZNPC

values,³⁷ and therefore, special care of the measurement preparation was recommended if one wanted to obtain comparable values.

In most cases, the surface of metal oxides particle exhibits crystallographically and, consequently, chemically different faces, and it has to be considered as heterogeneous. It is viewed as a sum of the contributions from reactive sites on the different surfaces that decide the acid–base behavior of the material and, in particular, its PZNPC. This means that no direct and local information can be obtained from the PZNPC values. Rather some trends may be inferred when the morphology and consequently the contribution of each surface to the global charge are known. Consequently, in addition to the PZPNC, the evolution of the surface charge σ has to be monitored to deduce the influence of surface heterogeneity associated with the size and morphology changes in the TiO_2 particles. For this reason, high-resolution potentiometric titration has been used in the present work to calculate proton affinity distribution from the derivative form of the potentiometric titration data. This method called the titration derivative isotherm summation (TDIS) is known to provide a quantitative estimation of the surface heterogeneity for metal oxides at the solid–liquid interface.^{45,46} The experimentally obtained proton adsorption derivative is recomposed into local adsorption isotherms, corresponding to local distributions of adsorption energy (i.e., the local pK distribution). In the case of particles with significantly different crystal faces, each of them may contribute to the local pK value, but the importance of such a contribution may differ depending on the structural consideration. Indeed, one face may possess a little more of surface acid groups with a specificity different from those of the other faces or with a pK value that may be slightly higher or lower compared to the others. In addition, a given face can be considered as chemically heterogeneous because it displays various surface sites with different pKs within it.

To guide our study with respect to the complexity of the present systems, the differences in acid–base surface reactivity between the different faces were estimated using an empirical calculation model known as the MUSIC2 procedure.⁴⁷ This model provides good estimations for the surface pKa of a metal oxide based on the geometric data of the acid–base surface sites. This method has already been applied to several important metal hydr(oxides)^{47–49} including titanium dioxide, and it produced interesting results each time. In the present work, to get the starting data for the MUSIC calculation, we utilized the optimized surface geometries issued from the theoretical calculation including the hydration of the surface, whereas the other studies had usually exploited the as-cleaved surfaces. This refinement takes into account the differences in the surface relaxation of the different faces when introduced in a model aqueous solution. The model may provide proton affinity for each individual surface group on any surface. The results are not always coherent with the experimental data, but they are self-consistent in that the same method has been used for the different surfaces. Consequently, the trend observed in the calculation between the different faces could be correlated to the TDIS analyses.







The exhaustive description of the relationship between the size, shape, crystallinity, and surface reactivity was the main objective of this work.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials.

The set of samples used in the present study of the solid–liquid interface of TiO₂ nanoparticles is the same as the one followed previously, and the detailed description of the sample preparation may be found there.²⁰ The main characteristics of the samples are reported in Table 1.

Table 1. Synthesis Conditions and Characteristics of Different TiO₂ Samples^a

Sample	Precursor and additives	Aging time	pH	Most exposed faces	BET surface area (m ² .g ⁻¹)	Crystalline composition (%A/%B)	Particle shape
HCl-pH3	TiCl ₄ HCl	1 h	3.0	ill defined	329 ± 10	90/10	
HClO4-pH4	TiCl ₄ HClO ₄	24 h	4.0	ill defined	242 ± 4	92/8	
HClO4-pH6	TiCl ₄ HClO ₄	24 h	6.0	ill defined	193 ± 11	92/8	
Glu-H	TiCl ₄ HNO ₃ Glu	48 h	4.0	{101} {001}	279 ± 10	92/8	
Glu-L	TiCl ₄ HNO ₃ Glu	48 h	4.0	{101}	223 ± 6	92/8	
OA	TIPO TEOA OA	24 h	9.8	{001} {100}	78 ± 10	100/0	

^aTIPO: titanium isopropoxide; TEOA: triethanolamine; Glu: Glutamic acid; OA: Oleic acid. Crystalline phases: A = anatase and B = brookite, with A/B experimental error of 5%.

We must note here that special care was given to the washing procedure of the sample surface. Successive steps of centrifugation and dialysis were programmed to remove a maximum of the ions (chlorides, nitrates, sodium, ...) that remained on the surface after the synthesis stage. For instance, the chloride ion concentration was checked using ionic chromatography, and a maximum value of 5 ppm was detected for the different samples after the final washing step. The resulting suspension was finally dried by lyophilization, thereby precluding particle aggregation and ensuring their good dispersion for further experimentation in aqueous solutions. The model shape proposed in the last column of the table was obtained by a careful analysis of the transmission electron microscopy (TEM) images and XRD diffractograms, as described in the previous article.²⁰ The relatively low amount of brookite found in most of the samples may impact the subsequent study by adding surface sites other than those characteristic of the anatase nanoparticles. However, this impact was further neglected since it corresponded to a phase which may be present only up to 5–10% of the sample weight, and its content is almost equal in the samples that were compared among themselves.

2.2. Methods.

2.2.1. Potentiometric Titration. The surface charge density (σ_0) and the point of zero charge (PZNPC) of the particles were evaluated by potentiometric titration. The titration setup is composed of an Ionometer–pHmeter (PHM250, Radiometer), an autoburet (ABU901, Radiometer), and a thermostatic titration cell regulated at 25 ± 0.1 °C by a thermocryostat and kept under an inert gas stream. The pH measurements are made with a combination electrode GK2401 (Radiometer). The titration procedure was controlled by a software developed on the basis of TestPoint (Capital Equipement Corporation, Keithley).⁵⁰ The incremental method selected was carried out in the acid-to-base direction and included the addition of given amounts of the titrant ($0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH) either to the background electrolyte or to the particle suspension (50 mL). All solutions were prepared with decarbonized Milli-Q water. The latter was obtained by heating Milli-Q water to the boiling point, followed by a passage of inert gas during 1 h. The background electrolyte was 10^{-1} , 10^{-2} , or $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO_3 (Aldrich), and the titrant was NaOH (Fluka). The stock solutions were stored in flasks equipped with calcium carbonate containing stoppers to prevent the carbonation.

Before analysis, to disperse the solid and stabilize the temperature, the suspensions were kept for 2 h under magnetic stirring and an inert gas stream, with pH monitoring during the stabilization period. Then, the titrations were performed with the same amount of solid (200 mg) introduced in the electrolyte solutions (NaNO_3) at different concentrations and acidified with small amounts of 2 M HNO_3 to set an initial pH between 2.5 for the $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ electrolyte concentration and 3.5 for the $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ one. The incremental method was used. The data acquisition started after a positive test of pH stability. The criteria of stability was 4 mV/min (0.2 mV/min). The volume of each titration step was automatically adjusted (as a function of the average over the last 4 points) to get 10 to 30 points per a pH unit, thereby resulting in high-resolution titration curves (120–200 experimental data points), with a data acquisition during 12–20 h depending on the background electrolyte concentration. The reference curves were recorded by titration of the corresponding pure electrolyte solutions under the same conditions. Subtracting the two types of titration curve yielded the surface charge as a function of the pH. The surface charge density σ_0 was calculated using the following conventional procedure $\sigma = -FC\Delta V / mS$ where ΔV is the difference between the volume of titrant added to the suspension (V_s) and that added to the reference (V_e) ($\Delta V = V_s - V_e$); F is the Faraday constant ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); C the titrant concentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); S is the specific area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); and m is the mass of solid (g).

2.2.2. Proton Affinity Distributions (PADs). The data obtained by titration can be considered to represent the adsorption isotherms of H^+ or OH^- on surface oxygen atoms. The amount of hydroxyls consumed at a given pH is $N_{\text{ads}} = \Delta VC / mS$.

To obtain the experimental derivative curve, the plot of N_{ads} against pH was shifted along the y-axis so that the origin titration point coincided with the x-axis, i.e., zero adsorbed amount. Because of the large number of data points recorded with the high-resolution titrator (150–300 data points), the calculation of the experimental derivative isotherm $d(N_{\text{ads}})/d(\text{pH})$ could be plotted directly for the raw data points, without any smoothing or interpolating procedure. Such a derivative form of the adsorption isotherm represented an energetic distribution of the reactive surface sites and hence an affinity distribution, since $= \Delta G^0 / 2.303kT$. In the present study, according to the acid-to-base direction of the potentiometric titration, the curves were plotted as the derivatives of hydroxyl consumption. This allowed determining the so-called proton affinity distributions (PADs).

Then, the methodology of data treatment was similar to the method developed for gas adsorption by Villieras et al.^{19,51} (derivative isotherm summation, DIS). The derivative curve was analyzed, featuring different domains of proton affinity. The experimental derivative isotherm (dN_{ads}/dpH) was fitted to the linear combination of the theoretical local isotherms of the Langmuir–Freundlich or Langmuir–Temkin type.⁴⁶ The basic surface reaction was described by the classically considered protonation/deprotonation equilibrium on a monofunctional site, $SO^{n-} + H^+ \rightleftharpoons SOH^{(1-n)+}$, and the consumption of a hydroxo ion in the titration process included the desorption of a proton and recombination into a water molecule. For the sake of simplicity, n was further taken as being equal to 1. The equilibrium constant was then $K = [SOH]/[SO^-].[H^+]$. When introducing the coverage θ ($\theta = [SOH]/N_t$ and $1 - \theta = [SO^-]/N_t$) (with N_t being the total monolayer capacity), the equation became $K = \frac{\theta}{1 - \theta [H^+]}$ and $\theta = \frac{K[H^+]}{1 + K[H^+]}$ which was the Langmuir equation. Its derivative was $\frac{d\theta}{d\ln[H^+]} = \theta(1 - \theta)$ or $\frac{d\theta}{dpH} = -2.3\theta(1 - \theta)$.

In the plot of dN_c/dpH against pH , the maximum of the derivative corresponds to the pK of the protonation/ deprotonation equilibrium. It is beyond the scope of the present study to take into account electrostatic effects; therefore, the calculated equilibrium constants are apparent rather than intrinsic ones. When working with real solids, the assumption of true homogeneous patches must be moderated by a distribution term. To this end, a quasi-Gaussian distribution can be used, as developed by Bradley⁵² and used by Koopal et al.⁵³ or Bersillon.⁵⁴ Finally, the so-called Langmuir–Freundlich equation was considered (see other details of calculations in the Supporting Information). The position of the domain is assigned to the local pK , and the area of the derivative curve corresponds to the proportion of charged groups. The broadening represents the energy dispersion on the considered domain and/or the energy of the lateral interactions between adsorbed species. Therefore, this method is referred to as the titration derivative isotherm summation (TDIS) method.^{45,46}

2.2.3. Surface Complexation (MUSIC) Model. The proton affinity of individual surface groups of titania (TiO_2) has been calculated following a particular version of the Multi Site Complexation (MUSIC) model developed by Hiemstra et al.⁴⁷ In the new approach, the proton affinity of a surface group is calculated from the formal charge of a surface oxygen, which is given by the sum of its valence and the bond valences of all its ligands. In this model the charge transfer between the metal and the surface oxygen is related to the $M-O$ distance. The transfer is more important for a shorter distance. In a refined version of the MUSIC model, more importance is given to the hydrogen bonds of surface hydroxyl groups with the “free” water molecules of the solvent which results in a modification of the oxygen surface charge. Indeed, the model shows that the proton affinity is determined not only by the number of donating H bonds but also by the number of accepting H bonds. The MUSIC model predicts the variation in proton affinity constants pK_a for surface groups. It allows discriminating groups with the same coordination number toward the metallic ion but with a different structural position (and hence different $M-O$ distances). The use of the MUSIC model requires thus the knowledge of the geometric data about the metal–oxygen distances of the surface groups. This information was provided from the theoretical calculation performed on the three main anatase surfaces, namely, the $\{100\}$, $\{101\}$, and $\{001\}$ faces.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Influence of the Crystallinity, Morphology, and Proportion of Faces in the Particle Surface on the Point of Zero Charge (PZNPC).

The surface charge density, σ_0 , as a function of the pH at different electrolyte concentrations for all six samples is presented in Figure 1. The three curves for 10^{-1} , 10^{-2} , and 10^{-3} mol·L⁻¹ NaNO₃ exhibit a common intersection point, which defines the PZNPC. We first notice that the PZNPC values for the six solids (Table 2) may vary from 5.3 to 6.4, depending on the sample type.

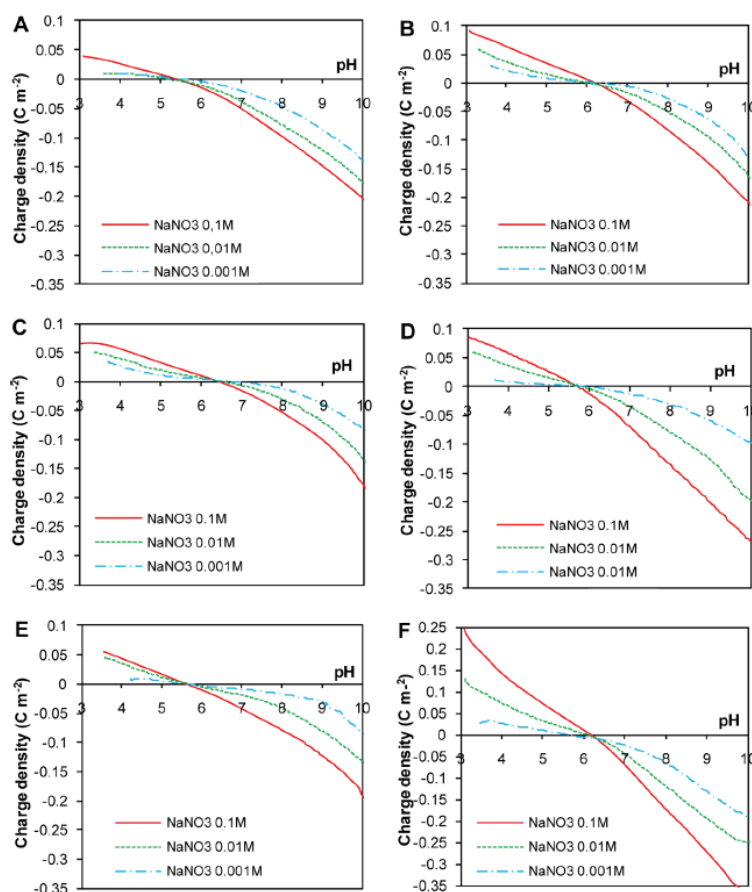


Figure 1. Surface charge density of anatase as a function of pH for the NaNO₃ electrolyte concentrations of 10^{-1} , 10^{-2} , and 10^{-3} mol·L⁻¹: (A) HCl-pH3, (B) HClO₄-pH4, (C) Glu-H, (D) HClO₄-pH6, (E) Glu-L, and (F) OA.

There is no direct and obvious explanation for the observed variations, since (i) specific adsorption of NaNO₃ considered as an inert electrolyte is to be excluded and (ii) the oxide dissolution is not possible in this range of pH. Furthermore, as mentioned in the Experimental Section (Materials), special attention was paid to the surface purification. This was carefully checked through XPS and DRIFT analysis²⁰ which provided sufficient indication that the washing steps were capable of removing efficiently the unwanted products. The impurities could not be, therefore, considered as being responsible for the observed variation of the PZNPC.

Table 2. XRD Particle Size and Point of Zero Charge (PZC), for the TiO₂ Nanoparticles Prepared: at pH3, pH4, pH4 Using Glutamic Acid, pH6, and pH9.8 Using Oleic Acid

sample	XRD particle size (nm)	PZNPC \pm 0.2
HCl-pH3	4.9	5.3
HClO ₄ -pH4	6.0	6.3
Glu-H	6.4	6.4
HClO ₄ -pH6	7.8	5.8
Glu-L	8.9	5.7
OA	18.2	6.4

The hypothesis that the PZNPC can primarily be correlated with the variation in the particle crystallinity was checked, and therefore, the particle sizes measured based on the Debye–Sherrer law from X-ray diffractograms are also reported in Table 2. The HCl-pH3 sample displays indeed the lowest PZNPC value (5.3), and besides its small size, the particles are not completely crystallized: they contain 7% of amorphous species, as determined by UV–visible measurements.⁵⁵

This significantly high acidic PZNPC value may be correlated with stronger surface acidity and the higher surface heterogeneity with the modification of the crystallinity degree of the surface,⁵⁶ together with the modification of the surface topology (roughness, steps/corners ratio) and structural relaxation phenomena (bond length and edge variation, crystalline plane or molecular cluster). However, even though the two samples with the biggest crystallite sizes display the highest PZNPC values, the trend is not respected for the other samples. Therefore, another explanation involving the morphology effect which interferes with the size trend was envisaged.

In the next step, we tried to correlate the change in the PZNPC with the types of the exposed faces and their proportions. The samples prepared with HCl or HClO₄ exhibit the {101} and {001} faces. Similarly, the truncated pyramids possess the {001} faces in addition to the {101} faces of the nontruncated ones, as observed by TEM. For the sample prepared with oleic acid, the exposed faces are {001} and {100} together with a small amount of the {101} faces due to truncated corners. With different particle morphology, the samples should display a different distribution of crystalline faces. Assuming that each surface displays a different acidic behavior, the related PZNPC parameter should be sensitive to the sample morphology. This was already demonstrated in the case of boehmite γ -AlOOH: the PZNPC varied from 8.9 to 10.2 depending on the morphology of the studied nanoparticles.⁵⁷ However, the PZNPC combines the contributions from different acidic sites on different surfaces into one value where the positive and negative surface charges compensate for one another, whereas the study of the whole titration curve can yield much more information about the surface heterogeneity. The surface heterogeneity can be visualized at two levels: (1) as independent adsorption domains that may be correlated to morphological aspects of the crystals and (2) as local heterogeneity corresponding to curvatures and consequently acidic behavior scattering around the mean value of the considered domains.⁴⁵ For this reason, the TDIS method was used. On one hand, this method gives the characterization of the solid–electrolyte interface with respect to both the number (surface density) and the strength (apparent pK values) of surface groups involved in binding or release of protons (Brönsted concepts). On the other hand, this approach gives access to information about solid surface heterogeneity at the solid–liquid interface.

3.2. Application of the TDIS Method: Proton Affinity Distributions on Anatase.

Proton affinity distributions (PADs as explained in section 2.2.2) were determined using the TDIS method. The idea of this method is based on an earlier procedure of experimental determination of energy distribution at the solid–gas interface using low-pressure quasiequilibrium volumetry.^{19,51} In the case of oxide–electrolyte interface, protons or hydroxyl ions are used as the molecular species probing for the surface reactivity (sites) and thus the surface heterogeneity. Because of the accuracy of the high resolution titration results, it is possible to calculate directly the derivative of the experimental isotherm. The total derivative is recomposed using local theoretical derivatives of the isotherms. We can thus obtain quantitative information from these PADs. Each local derivative was characterized by the pH of its maximum corresponding to the pK of the protonation reaction, with the area of the derivative giving the number of surface sites. The (w) parameter corresponded to the broadening of the affinity constant K around its mean value and represented the energy dispersion on a given patch.⁵⁸ It may also express the cooperative effect due to lateral interactions between the adsorbed species.⁵³

The objective was then to correlate this quantitative information with the surface properties in relation with the crystallographic structure and shape of solids, as previously done for the solid–gas interface.^{20,59} However, one should remember that experimental determination of energetic heterogeneity in the case of the solid–liquid interface is much more difficult than that at the solid–gas interface because of greater complexity of such systems owing to the presence of a layer of structured water molecules or co-ions and counterions.

The proton affinity distributions obtained for the different anatase samples (in 0.1 mol·L⁻¹ electrolyte) are shown in Figure 2, together with the TDIS modeling. The isotherms were fitted with a sum of five local theoretical derivative adsorption isotherms, fixed at pK 4.0, 5.5, 7.0, 8.3, and 10.0, (see Supporting Information). The various energetic domains revealed the heterogeneity of the corresponding solid surfaces. This distribution was in agreement with that determined by Contescu *et al.*⁶⁰ Table 1 in the Supporting Information summarizes the parameters of the decomposition of the experimental curves. After that, it is possible to estimate the relative proportions for each domain, as shown in Figure 3.

We tried subsequently to determine which reacting face has the main contribution to each peak obtained by the TDIS method. Therefore, one of the objectives was to know if the crystallographic orientation and the particle morphology can influence the acid–base behavior in the pH range studied.

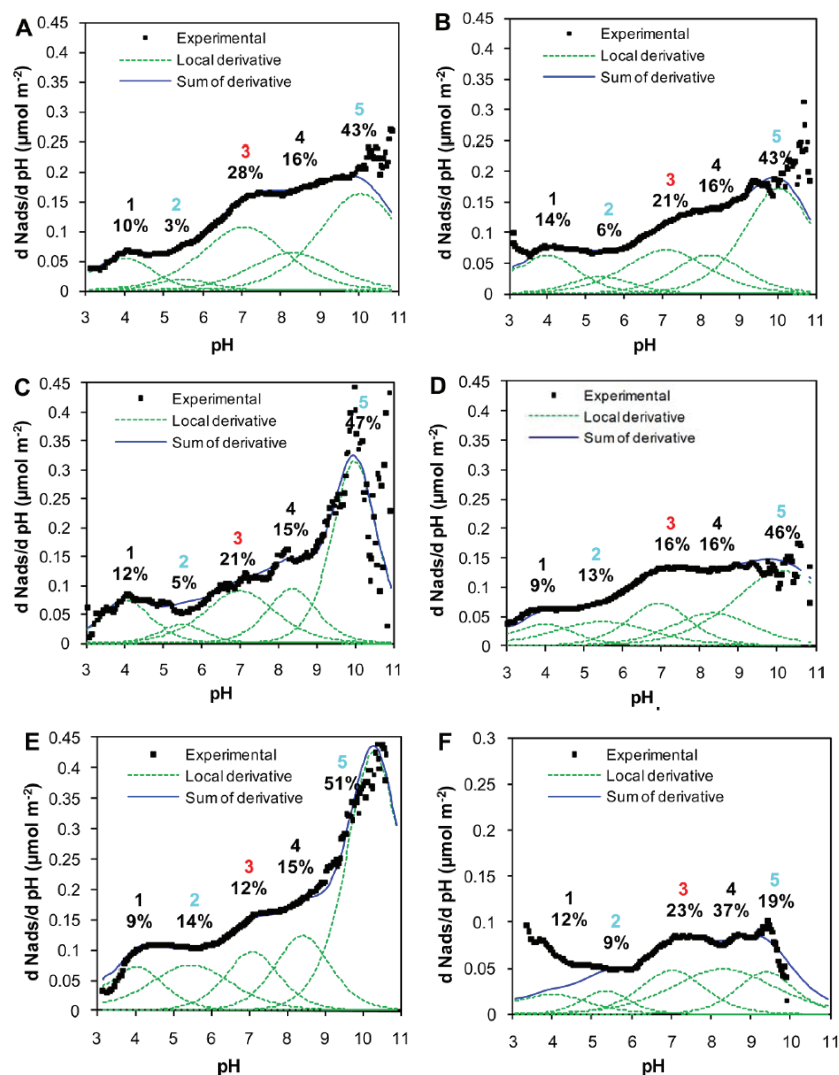


Figure 2. Proton affinity distribution using the TDIS procedure of different samples in 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃, expressed as the derivative adsorption isotherm of OH⁻ versus pH: (A) HCl-pH3, (B) HClO₄-pH4, (C) Glu-H, (D) HClO₄-pH6, (E) Glu-L, and (F) OA.

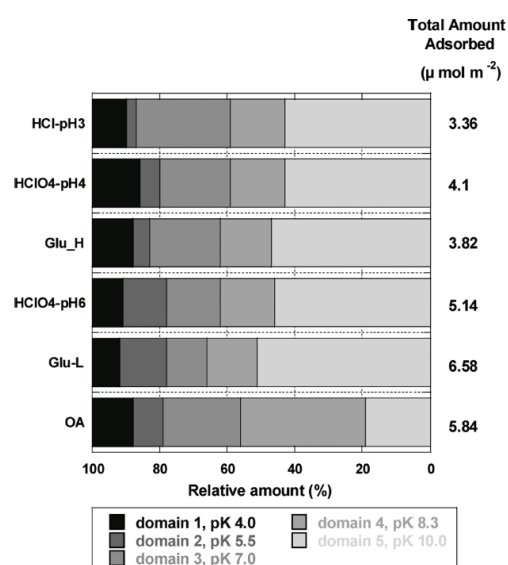


Figure 3. Proportion of the various domains obtained from the TDIS procedure used for all the TiO₂ samples (in NaNO₃ 0.1 mol·L⁻¹). The parameters of the decomposition of experimental curves into local derivatives of isotherms are given in Table 1-SI, in the Supporting Information.

As described in the previous study,²⁰ all these samples (HCl-pH3, HClO₄-pH4, Glu-H, HClO₄-pH6, and Glu-L) exhibit almost only the {101} and {001} faces. Furthermore, the contribution of the surface groups located at pK 5.5 (domain 2) and 10.0 (domain 5) becomes more important in the case of elongated bipyramidal crystals (Glu-L) where the proportion of the {101} faces becomes considerable. This means that the increase in the peak contributions (pK = 5.5 and pK = 10.0) may be attributed to the overexposition of the {101} faces in the particles. It should be noted that these two types of sites are significantly present in the {101} face.

On the contrary, for the peak observed at pK 7.0 (domain 3), the proportion decreases with the elongation of particles along the [001] crystallographic direction (from quasi-spherical to elongated bipyramid morphology) to reach a final value around 12% for Glu-L. This is directly related with the fact that the elongation of the particles reduces the proportion of the (001) exposed surfaces. This point of view has already been observed by Durupthy et al.⁶¹ for crystalline TiO₂ prepared in the presence of various amino acids. On this basis, the domain located at pK 7.0 was assigned to the {001} faces.

Finally, the contribution of the peaks located at pK 4.0 (domain 1) and 8.3 (domain 4) remains constant, around 11% and 16%, respectively, for all samples. It should be mentioned here that the uncertainty of measurement was estimated at 5% for domain 1 located at high acidic pHs, while the experimental error was 2% for the other domains (see Supporting Information). To assign these two peaks, a supplementary OA sample was used. As mentioned before,²⁰ its particles display primarily the {100} and {001} faces (with a small proportion of the {101} face). For this sample compared to the previous ones, the TDIS results show a similar proportion of domain 1, a significant increase of the one located at pK 8.3 (domain 4), and a decrease in the contribution of domain 5 (pK 9.4). Although the last peak is slightly shifted to more acidic pK values, the present interpretation remains the same. Consequently, after identifying the most basic peak corresponding to the (101) surface as shown before, the {100} face can be correlated with the increase in the proportion of domain 4. Indeed, this domain is also observed for the previous samples exhibiting only the {101} and {001} faces. Domain 1 may then correspond to an equal contribution of all exposed faces in the case of OA.

The particle morphology influences the proton affinity distributions. When considering the total amount of adsorbed OH⁻ ions for the different samples presented in Figure 3, one may notice that it varies from 3.4 to 6.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. This indicates that the surface density depends on the morphology, resulting in the different amplitudes of the charge variation for the various morphology types. We have also observed that there is a link between the profile of the proton affinity distributions and the PZNPC. Even though this relationship is not straightforward, some correlation may be postulated. Since the area of the derivative corresponds to the number of surface sites for a given domain, the high contribution to the PAD indicates that, around this pH, numerous surface sites are involved in the reactions with OH⁻ coming from the titrant. Hence the slope of the surface charge curve (as a function of the pH) should be steep. Consequently, if the corresponding pK value is low (domains 1 to 3), a quite low (acidic) PZNPC is expected because (i) the contribution of the "acid" domains is dominating and (ii) the surface charge will "rapidly" change from positive to negative values at a low pH. On the contrary, if the pK value is higher (domains 4 or 5), the surface charge change should occur at a higher pH value, and hence the PZNPC will increase. This concept is in good agreement with the experimental data for the HCl-pH3 that presents high amounts of domains 1 and 3 and a lower PZNPC value of 5.3. On the other side, the OA sample displays the highest amount of domain 4 and consequently the greatest PZNPC value. The two HClO₄ samples are also in line with this trend since,

with a higher contribution of domain 3, the HClO_4 -pH6 sample displays a smaller PZNPC value. With a great contribution of both domain 2 and domain 5, the relative PZNPC values for morphologies containing a majority of the {101} faces are hardly predictable. Indeed the two Glu samples that display quite similar morphologies (with slightly more of the {001} surfaces for Glu-H) have significantly different PZNPC values.

3.3. Assignment of Experimental pK Values to Different Energetic Surface Groups.

Despite the significant research effort of the last two decades to provide a realistic theoretical description for the surface charging behavior and the assignment of different pK values, validation of the results predicted is still based on the previously obtained experimental data.⁶⁰ There is still a need for new experimental approaches explicitly addressing surface heterogeneity. Only few attempts have been made so far to make the experimental data of TiO_2 more precise Contescu et al.⁶⁰ recomposed the experimental proton adsorption derivative for rutile and anatase by using an approach similar to the TDIS. The data were collected at a constant ionic strength ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Their computation method included several steps: (i) obtaining the proton binding curve in units of solution concentration; (ii) smoothing the experimental errors; (iii) deconvoluting the proton binding curve to obtain the pK values; and (iv) converting the proton affinity curve on the areal basis. To assign the measured pK values, Hiemstra et al.⁶² used a simplified surface structure of rutile with only two types of hydroxyls (two pK) following the first version of the MUSIC model. The proton affinity constants estimated by Hiemstra et al.⁶² were as follows: $\log K_1 = 6.3$ ($\text{Ti}-\text{OH}_2^{\delta+}/\text{Ti}-\text{OH}^{(\delta-1)+}$) and $\log K_2 = 5.3$ ($\text{Ti}-\text{OH}^{\delta+}/\text{Ti}-\text{O}^{(\delta'-1)+}$), in agreement with two of our experimentally measured pK values for anatase (5.5 and 7.0). However, our experimental results show that other surface groups of weak acid sites ($8.2 < \text{pK} < 10.0$) or strong acid sites at $\text{pK} = 4.0$ are present in all samples.

In the case of Contescu et al.,⁶⁰ five constant experimental values of pK (4.4, 5.3, 6.9, 8.8, and 9.7) were deduced for anatase. The present results (i.e., 4.0, 5.5, 7.0, 8.3, and 10.0) are thus in excellent agreement with these values. Another agreement is achieved by following the scheme proposed by Ludwig and Schindler⁶³ in relation with the adsorption metal behavior of anatase: proton binding to monodentate hydroxogroups ($\text{pK} = 5.40$), binding to bidentate oxo-groups ($\text{pK} = 7.75$), and binding to monodentate oxo-groups ($\text{pK} = 9.46$). Although this assignment is different from that of Hiemstra et al.⁶² for rutile, two of the values found for anatase are in agreement with our experimental results (pK at 5.5 and 10.0), and the third one may be equal to the average of two other experimental pK values (7.0 and 8.3).

An improved version of the MUSIC model was developed by Hiemstra et al.⁴⁷ to take into account the fact that the Ti-O distances are not constant in all Ti-O surface bonds. According to Brown,⁶⁴ the bond valence must take into account the variation of the Ti-O bonds to determine the net charge on the oxygen needed to calculate the surface pK. In the same way, the surface of an oxide placed in contact with an aqueous solution will develop a charge not only through the protonation equilibria but also owing to the hydrogen bond network with the solvent molecules.

All features in relation with this new version of the MUSIC model are detailed in the papers by Hiemstra et al.^{47,65} and summarized in the review by Jolivet.²⁸ We have used the MUSIC2 model in a nonconventional way to calculate the intrinsic proton affinity constants for the various forms of surface groups (mono-, bi-, and tricoordinated oxygen atoms) connected with the {101}, {001}, and {100} faces of anatase. Contrary to the data published by Hiemstra and collaborators and validated

by the experimental data, the Ti–O distances used in the present study (reported in Table 3) were obtained from theoretically optimized fully hydrated surfaces (see Supporting Information for more details). A direct consequence of the use of fully hydrated surfaces is that all the pK data deduced from the MUSIC model and given in Table 3 are biased by the use of “wrong” Ti–O distances. Consequently, such calculated values cannot be directly compared to the experimental results. The aim of using the MUSIC2 model in such a particular manner is to convert differences in the Ti–O distances calculated on the optimized hydrated surfaces into the pK values. Indeed, such surfaces of anatase behave differently from the freshly cleaved planes when left in an aqueous solution: the protruding Ti sites of certain surfaces may slightly migrate back into the bulk to stabilize the system, thus modifying the corresponding surface reactivity of the hydroxyl group.

Table 3. Ti–O Bond Length, Density, And Affinity Constants of Anatase Surface Groups As Deduced from the Crystal Structure (Determined from an Ab-Initio Molecular Modeling within the Formalism of the Density Functional Theory (Dft)), And the Music Model

surface group	$d_{\text{(Ti-O)}} \text{ (Å)}$	density (number nm ⁻²)	log $K_{n,1}$ (oxo)	log $K_{n,2}$ (hydroxo)
Face {001}				
μ_1 -OH	2.247	3.5	25.5	13.6
	2.330	3.5	26.8	14.9
μ_2 -OH	1.892, 1.898	7.0	3.8	-
μ_3 -OH	1.994, 1.929, 1.951	7.0	-4.8	-
Face {101}				
μ_1 -OH	2.128	5.0	23.2	11.3
μ_2 -OH	1.890, 1.901	5.0	3.8	-
μ -OH	1.918, 1.962, 2.017	10.2	-4.0	-
Face {100}				
μ_1 -OH	2.215	2.7	26.3	14.5
	2.3	2.7	25.0	13.1
μ_2 -OH	1.858, 1.919	2.7	3.1	-
	1.851, 1.868	2.7	0.5	-
μ_3 -OH	1.941, 1.942, 2.018	11.0	-3.9	-

For instance, the pK of the (μ_1 -OH₂^{δ+}/ μ_1 -OH^{(δ-1)+}) couple is overestimated because the Ti–OH₂ distance is increased in comparison to the corresponding Ti–O distance in the bulk phase. However, if we compare the pK values of that couple on the different surfaces, we may notice that they are more acidic on the {101} planes. Similarly, the pK values of the (μ -OH^{δ+}/ μ_2 -O^{(δ'-1)+}) couple are slightly underestimated when using the model of hydrated surfaces. The pK value of this couple is significantly lower on the {100} surfaces indicating their more acidic behavior. Moreover, these surfaces present significantly more μ_3 -O groups than the other two surfaces. Since such groups bear a constant negative charge in the pH range studied, the PZNPC is expected to be reached at lower pH values for samples which overexpose this surface. On the contrary, the proton adsorption sites on the {001} surfaces do not present a relatively more acidic behavior in comparison with the other two morphologies, and consequently higher PZNPCs are expected and really observed experimentally.

In such a theoretical approach, it is quite difficult to take into account the curvature effects, as in the case of the HCl-pH3 sample, or those connected with a smaller crystallinity. However, with the less crystallized systems, shorter Ti–O distances are expected to account for the more acidic behavior of the surface protons. This could be evidenced by means of experimental techniques that are capable of monitoring Ti–O bonding during the first steps of the solid formation. In addition to the shorter bond length, another explanation for the higher acidity of very small nanoparticles with a high curvature is that the surface oxygen groups may form more hydrogen bonds with the solvent and thus render the surface groups more acidic. Again, it is very difficult to analyze experimentally the hydrogen bond network, and only some calculations may provide interesting data to rationalize the variations of surface acidity. Consequently, it is of particular importance to pay attention to the

impact of surface defects on surface acidity of nanoparticles. In addition to the “perfect” surfaces, nanoparticles contain a high percentage of surface atoms located at the edge and corner positions, or even only on terraces formed on the macroscopic-in-size surfaces.¹¹

4. CONCLUSIONS

We have analyzed potentiometric titration data for TiO₂-anatase nanoparticles with various sizes and shapes, prepared by the sol-gel method with the use of various precursors (TiCl₄ or TIPO) in the presence of a variety of additives (glutamic or oleic acids) under given pH conditions.

First, the PZNPC was proposed to be affected by the degree of crystallization of the particles. Indeed, the PZNPC of a poorly crystallized sample was 5.3, whereas it was shifted to higher values (~6.1) for the well-crystallized particles. An additional effect of morphology was proposed to explain why the particles having the same size but different morphologies produced significantly different PZNPC values.

Second, the data obtained by potentiometric titration were transformed into proton binding isotherms and deconvoluted to yield the pK spectra. Although the results basically indicated the occurrence of the same kinds of surface group for all samples, the quality of the deconvolution allowed us to notice that the proton affinity distributions (PADs), at the anatase/ NaNO₃ interface, changed according to the morphology of the particles. The {101} faces contributed strongly to the domains located at pK 5.5 (strong acid sites) and at 10.0 (weak acid sites), the {001} faces more specifically to that at pK 7.0 (mild acid sites), and the contribution of the {100} faces was evaluated from the acid sites located at pK 8.3.

Furthermore, a first attempt was done to correlate the variation of the PZNPC among samples with the proportions of various faces estimated by the TDIS method. Indeed, the increase in the proportion of relatively acid sites (the {101} faces) shifted the point of zero charge to a more acidic pH range. Finally, to shed more light on the influence of the surface topology (coordination state of oxygen atoms and Ti-O distances), we used the refined version of the MUSIC model with ab initio optimized surface to compare the acidic sites of the surfaces studied here. We found a fairly good agreement between the trends in the relative acidity of the different faces.

This innovative approach that combines precise experimental determination of the surface acid sites for various TiO₂ morphologies and the calculation of the corresponding pK appears of great value to tune the morphology of the titania nanoparticles for the targeted applications. It may be extended to other metal oxides.

REFERENCES

- (1) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- (2) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, 353, 737–740.
- (3) Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. Effects of TiO₂ Nanoparticle Polymorphism on Dye-Sensitized Solar Cell Photovoltaic Properties. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, 232, 22–31.
- (4) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735–758.
- (5) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 515–582.
- (6) Mandelbaum, P. A.; Regazzoni, A. E.; Blesa, M. A.; Bilmes, S. A. Photo-Electro-Oxidation of Alcohols on Titanium Dioxide Thin Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 5505–5511.
- (7) Dufour, F.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Colbeau-Justin, C.; Chanéac, C. Do TiO₂ Nanoparticles Really Taste Better When Cooked in a Microwave Oven? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2707–2715.
- (8) Sun, C.; Jia, Y.; Yang, X.-H.; Yang, H.-G.; Yao, X.; Lu, G. Q.; Selloni, A.; Smith, S. C. Hydrogen Incorporation and Storage in Well-Defined Nanocrystals of Anatase Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 25590–25594.
- (9) Wen, C. Z.; Jiang, H. B.; Qiao, S. Z.; Yang, H. G.; Lu, G. Q. Synthesis of High-Reactive Facets Dominated Anatase TiO₂. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 7052–7061.
- (10) Hu, X.; Zhang, T.; Jin, Z.; Huang, S.; Fang, M.; Wu, Y.; Zhang, L. Single-Crystalline Anatase TiO₂ Dots Assembled Micro-Sphere and Their Photocatalytic Activity. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 2324–2328.
- (11) Barringer, E. A.; Bowen, H. K. High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 2. Aqueous Interfacial Electrochemistry and Dispersion Stability. *Langmuir* **1985**, 1, 420–428.
- (12) Zhang, J.; Xu, Q.; Feng, Z.; Li, M.; Li, C. Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO₂. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1766–1769.
- (13) Saison, T.; Chemin, N.; Chanéac, C.; Durupthy, O.; Ruaux, V.; Mariey, L.; Maugé, F.; Beaunier, P.; Jolivet, J.-P. Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5657–5666.
- (14) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53–229.
- (15) Panagiotou, G. D.; Petsi, T.; Bourikas, K.; Garoufalis, C. S.; Tsevis, A.; Spanos, N.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. Mapping the Surface (Hydr)Oxo-Groups of Titanium Oxide and Its Interface with an Aqueous Solution: The State of the Art and a New Approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 142, 20–42.
- (16) Sanchez, V. M.; de la Llave, E.; Scherlis, D. A. Adsorption of ROH Molecules on TiO₂ Surfaces at the Solid-Liquid Interface. *Langmuir* **2011**, 27, 2411–2419.
- (17) Bégin-Colin, S.; Gadalla, A.; Caer, G. L.; Humbert, O.; Thomas, F.; Barres, O.; Villières, F.; Toma, L. F.; Bertrand, G.; Zahraa, O.; et al. On the Origin of the Decay of the Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders Ground at High Energy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16589–16602.
- (18) Stevanovic, S.; AliAhmad, M.; Razafitianamaharavo, A.; Villières, F.; Odile, B.; Prélôt, B.; Zajac, J.; Douillard, J.-M.; Chanéac, C. Evidences for the Relationship between Surface Structure and Reactivity of Geothite Nanoparticles Based on Molecular-Probe Methods. *Adsorption* **2010**, 16, 185–195.
- (19) Villières, F.; Michot, L.; Bardot, F.; Chamerois, M.; Eypert-Blaison, C.; François, M.; Gérard, G.; Cases, J.-M. Surface Heterogeneity of Minerals. *C. R. Geosci.* **2002**, 334, 597–609.
- (20) Ali Ahmad, M.; Prélôt, B.; Razafitianamaharavo, A.; Douillard, J. M.; Zajac, J.; Dufour, F.; Durupthy, O.; Chanéac, C.; Villières, F. Study of the Surface Reactivity and Heterogeneity of Nanoscale Anatase TiO₂ by Using the “Probe Molecules” Methods. 1. Solid–Gas Interface. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24596–24606.
- (21) Grillet, Y.; Cases, J. M.; François, M.; Rouquerol, J.; Poirier, J. E. Modification of the Porous Structure and Surface Area of Sepiolite under Vacuum Thermal Treatment. *Clays Clay Miner.* **1988**, 36, 233–242.
- (22) Arrouvel, C.; Digne, M.; Breyse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. Effects of Morphology on Surface Hydroxyl Concentration: A DFT Comparison of Anatase-TiO₂ and γ -Alumina Catalytic Supports. *J. Catal.* **2004**, 222, 152–166.
- (23) Parker, J. C.; Zelazny, L. W.; Sampath, S.; Harris, W. G. A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (ZPC) Theory to Soil Systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1979**, 43, 668–674.
- (24) Sposito, G. The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1981**, 45, 292–297.
- (25) Bowden, J. W.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. Ionic Adsorption on Variable Charge Mineral Surfaces. Theoretical-Charge Development and Titration Curves. *Aust. J. Soil. Res.* **1977**, 15, 121–136.
- (26) Hendershot, W. H. Measurements Technique Effects of the Value of Zero Point of Charge and Its Displacement from Zero Point of Titration. *Can. J. Soil Sci.* **1978**, 58, 439–442.

- (27) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. On the Relationship between Charge Distribution, Surface Hydration and the Structure of the Interface of Metal Hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 1–18.
- (28) Jolivet, J. P. Metal oxide chemistry and synthesis. From solution to solid state; Wiley: Chichester, **2000**; p 387.
- (29) Sposito, G. On Points of Zero Charge. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 2815–2819.
- (30) Parks, G. A.; Bruyn, P. L. D. The Zero Point of Charge of Oxides. *J. Phys. Chem. C* **1962**, 66, 967–972.
- (31) Parks, G. A. Aqueous Surface Chemistry of Oxides and Complex Oxide Minerals. *Adv. Chem. Ser.* **1967**, 97, 121–159.
- (32) Yoon, R. H.; Salman, T.; Donnay, G. Predicting Points of Zero Charge of Oxides and Hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, 70, 483–493.
- (33) Bourikas, K.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Ion Pair Formation and Primary Charging Behavior of Titanium Oxide (Anatase and Rutile). *Langmuir* **2001**, 17, 749–756.
- (34) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. How Metal (Hydr)Oxides Are Protonated in Aqueous Media: The (n+1) Rule and the Role of the Interfacial Potential. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 296, 389–395.
- (35) Barnard, A.; Saponjic, Z.; Tiede, D.; Rajh, T.; Curtiss, L. Multi- Scale Modeling of Titanium Dioxide: Controlling Shape with Surface Chemistry. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 10, 21–27.
- (36) Barnard, A. S.; Zapol, P.; Curtiss, L. A. Anatase and Rutile Surfaces with Adsorbates Representative of Acidic and Basic Conditions. *Surf. Sci.* **2005**, 582, 173–188.
- (37) Kosmulski, M. The Significance of the Difference in the Point of Zero Charge between Rutile and Anatase. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, 99, 255–264.
- (38) Kosmulski, M. The pH-Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge V. Update. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 353, 1–15.
- (39) Foissy, A.; M'Pandou, A.; Lamarche, J. M.; Jaffrezic-Renault, N. Surface and Diffuse-Layer Charge at the TiO₂-Electrolyte Interface. *Colloids Surf.* **1982**, 5, 363–368.
- (40) Sprycha, R. Surface Charge and Adsorption of Background Electrolyte Ions at Anatase/Electrolyte Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 102, 173–185.
- (41) Žalac, S.; Kallay, N. Application of Mass Titration to the Point of Zero Charge Determination. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 149, 233–240.
- (42) Zheng, R.; Guo, Y.; Jin, C.; Xie, J.; Zhu, Y.; Xie, Y. Novel Thermally Stable Phosphorus-Doped TiO₂ Photocatalyst Synthesized by Hydrolysis of TiCl₄. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 319, 46–51.
- (43) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5196–5201.
- (44) Ridley, M. K.; Hackley, V. A.; Machesky, M. L. Characterization and Surface Reactivity of Nanocrystalline Anatase in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2006**, 22, 10972–10982.
- (45) Prelot, B.; Charmas, R.; Zarzycki, P.; Thomas, F.; Villiéras, F.; Piasecki, W.; Rudzinski, W. Application of the Theoretical 1-pK Approach for Analysing Proton Adsorption Isotherm Derivatives on Heterogeneous Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 13280–13286.
- (46) Charmas, R.; Zarzycki, P.; Villiéras, F.; Thomas, F.; Prelot, B.; Piasecki, W. Influence of Electrolyte Ion Adsorption on the Derivative of Potentiometric Titration Curve of Oxide Suspension – Theoretical Analysis. *Colloids Surf., A* **2004**, 244, 9–17.
- (47) Hiemstra, T.; Venema, P.; Van Riemsdijk, W. H. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 184, 680–692.
- (48) Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chanéac, C.; Cassaignon, S.; Tronca, E.; Euzen, P. Size Tailoring of Oxide Nanoparticles by Precipitation in Aqueous Medium. A Semi-Quantitative Modelling. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3281–3288.
- (49) Venema, P.; Hiemstra, T.; Weidler, P. G.; van Riemsdijk, W. H. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: Application to Iron (Hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 198, 282–295.
- (50) Prelot, B. Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-Nancy, **2001**.
- (51) Villiéras, F.; Cases, J. M.; François, M.; Michot, L. J.; Thomas, F. Texture and Surface Energetic Heterogeneity of Solids from Modeling of Low Pressure Gas Adsorption Isotherms. *Langmuir* **1992**, 8, 1789–1795.
- (52) Bradley, H. Adsorption Isothermals. *Nature* **1927**, 120, 82–82.
- (53) Koopal, L. K.; Van Riemsdijk, W. H.; De Wit, J. C. M.; Benedetti, M. F. Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 166, 51–60.
- (54) Bersillon, J. L.; Villieras, F.; Bardot, F.; Gorner, T.; Cases, J. M. Use of the Gaussian Distribution Function As a Tool to Estimate Continuous Heterogeneity in Adsorbing Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 240, 400–411.
- (55) Pottier, A.; Cassaignon, S.; Chanéac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J.-P. Size Tailoring of TiO₂ Anatase Nanoparticles in Aqueous Medium and Synthesis of Nanocomposites. Characterization by Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 877–882.
- (56) Guozhong, C. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press: London, **2004**; pp 26–31.

- (57) Chiche, D.; Chaneac, C.; Revel, R.; Jolivet, J.-P. Use of Polyols As Particle Size and Shape Controllers: Application to Boehmite Synthesis from Sol-Gel Routes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6241–6248.
- (58) Thomas, F.; Prelot, B.; Villieras, F.; Cases, J. M. Electrochemical Properties of Solids at the Aqueous-Solid Interface and Heterogeneity of Surface. Adsorption, Exchange or Retention Phenomena at the Solid-Aqueous Solution Interface. 4. Ionisation at the Solid-Electrolyte Interface: Structuration of the Ions, Affinity Distributions on Heterogeneous Surfaces. *C. R. Geosci.* **2002**, 334, 633–648.
- (59) Prelot, B.; Villieras, F.; Pelletier, M.; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J.; Perrone, J.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; et al. Morphology and Surface Heterogeneities in Synthetic Goethites. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 261, 244–254.
- (60) Contescu, C.; Popa, V. T.; Schwarz, J. A. Heterogeneity of Hydroxyl and Deuteroxyl Groups on the Surface of TiO₂ Polymorphs. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 180, 149–161.
- (61) Durupthy, O.; Bill, J.; Aldinger, F. Bioinspired Synthesis of Crystalline TiO₂: Effect of Amino Acids on Nanoparticles Structure and Shape. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2696–2704.
- (62) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133, 91–104.
- (63) Ludwig, C.; Schindler, P. Surface Complexation on TiO₂ I. Adsorption of H⁺ and Cu²⁺ Ions onto TiO₂ (Anatase). *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 169, 284–290.
- (64) Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244–247.
- (65) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. Effect of Different Crystal Faces on Experimental Interaction Force and Aggregation of Hematite. *Langmuir* **1999**, 15, 8045–8051.
-

6.3. Résumé et conclusions

La combinaison de caractérisations expérimentales et théoriques a permis de caractériser l'acidité des faces cristallographiques des particules d'anatase, en bon accord avec ce que nous avons pu montrer dans la première partie du chapitre. Par la complémentarité des méthodes, il est désormais possible d'avoir une vision plus complète de l'activité photocatalytique des morphologies modèles d'anatase.

Le mécanisme de dégradation de la RhB est confirmé être directe, et non par l'intermédiaire de ROS. L'échantillon alors le plus actif est *AGlu*. L'étude FT-IR montre qu'*AGlu* est l'échantillon présentant les sites acides les plus forts de toutes les morphologies. De ce fait, il est logique d'obtenir une meilleure dégradation de la RhB avec cette morphologie. Cet échantillon est le seul exposant quasi uniquement les faces {101} de l'anatase. Or, l'étude expérimentale et théorique de l'acidité des faces montre qu'effectivement il s'agit de la plus acide. La face {101} est celle qui permet d'exposer les sites contribuant à l'acidité la plus forte ($pK = 5,5$). La plus forte acidité de *Glu-L* par rapport à *Glu-H* du point de vue du PZNPC comme de la contribution à ce domaine d'acidité conforte cette hypothèse. Ceci est donc en accord avec les mesures en FT-IR. Ces résultats peuvent être directement corrélés au calcul MUSIC. En effet, il a été montré sur des oxydes de fer que l'acidité de Brønsted était déterminée par les sites μ_1 de surface.³⁵ Ceci se comprend intuitivement du fait de la coordination à un seul atome métallique et de leur éloignement plus grand de la surface (figure III.12). De plus, la densité des sites μ_1 est nettement plus grande pour la face {101} que pour les autres faces de l'anatase (le double que la face {100}) et les valeurs des constantes de dissociation associées montrent également le caractère plus acide des sites μ_1 exposés par cette face.

De même, cette étude montre expérimentalement et par le calcul que la face {100} est moins acide, ce qui confirme que les mesures FT-IR présentent l'échantillon *A μ W* comme le moins acide. Il est donc assez logique que l'échantillon *A μ W* soit moins efficace pour dégrader la RhB qu'*AGlu*. En revanche, il s'agit de la morphologie présentant la meilleure production de ROS. Nous voyons bien sur cet échantillon que les deux mécanismes ne sont pas comparables.

L'échantillon *ARods* montre une activité photocatalytique moyenne, avec un comportement acide correspondant à l'exposition de faces {101} contrairement aux faces uniques {100} attendues. La moins bonne activité de cet échantillon peut s'expliquer par la présence de molécules organiques résiduelles ou de défauts supplémentaires/de nature différente, ou encore de la moins grande proportion de faces {101}.

A nouveau, les résultats concernant *ACubes* sont plus ambigus mais semblent montrer une acidité moyenne comparativement aux faces {100} et {101}. Il est donc logique d'obtenir une dégradation moyenne d'autant que la présence de molécules organiques résiduelles sur cet échantillon diminue son activité photocatalytique.

Finalement, nous sommes parvenus à rationaliser l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'oxydation directe de la RhB pour différentes morphologies d'anatase que nous avons synthétisées.

Références hors publications 3 et 4

1. Dzwigaj, S., Arrouvel, C., Breyse, M., Geantet, C., Inoue, S. *et al.* DFT makes the morphologies of anatase-TiO₂ nanoparticles visible to IR spectroscopy. *J. Catalysis* **236**, 245–250 (2005).
2. Xu, H., Reunchan, P., Ouyang, S., Tong, H., Umezawa, N., Kako, T. & Ye, J. Anatase TiO₂ Single Crystals Exposed with High-Reactive {111} Facets Toward Efficient H₂ Evolution. *Chem. Mater.* **25**, 405–411 (2013).
3. Herman, G. S., Sievers, M. R. & Gao, Y. Structure Determination of the Two-Domain (1x4) Anatase TiO₂ (001) Surface. *Phys. Rev. Letters* **84**, 3354 (2000).
4. Arrouvel, C., Digne, M., Breyse, M., Toulhoat, H. & Raybaud, P. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration : a DFT comparison of anatase – TiO₂ and γ -alumina catalytic supports. *J. Catalysis* **222**, 152–166 (2004).
5. Dambournet, D., Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J., Nickkho-amiry, M., Daturi, M. & Winfield, J. M. The use of multiple probe molecules for the study of the acid–base properties of aluminium hydroxyfluoride having the hexagonal tungsten bronze structure : FTIR and [³⁶Cl] radiotracer studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1369–1379 (2009).
6. Turek, A. M., Wachs, I. & DeCanio, E. Acidic Properties of Alumina-Supported Metal Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.* **96**, 5000–5007 (1992).
7. Busca, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods . An attempt at systematization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 723–736 (1999).
8. Zaki, M. I., Hasan, M. A., Al-sagheer, F. A. & Pasupulety, L. In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A* **190**, 261–274 (2001).
9. Maugé, F., Binet, C. & Lavalley, J. C. IR characterization of metal catalysts using CO as probe molecule. *Catalysis by Metals* **6**, 1–17 (1997).
10. Saison, T., Chemin, N., Chanéac C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., Maugé, F., Beaunier, P. & Jolivet, J. P., Bi₂O₃, BiVO₄ and Bi₂WO₆: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5657–5666 (2011).
11. Travert, A., Vimont, A., Sahibed-dine, A., Daturi, M. & Lavalley, J. Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides. *Applied Catalysis A* **307**, 98–107 (2006).
12. Scokart, B. Y. P., Declercq, F., Sempels, E. & Rouxhet, P. Evolution of the Acidic Properties of Silica-Alumina Gels as a Function of Chemical Composition: Infrared Approachs. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **73**, 359–371 (1977).
13. Saison, T. Oxydes Mixtes de Bismuth pour la Photocatalyse dans le Visible. *Thèse UPMC* (2011).
14. Parry, E. P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catalysis* **2**, 371–379 (1963).
15. Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J. C., Daturi, M., Wiersum, A. D. *et al.* Infrared Study of the Influence of Reducible Iron(III) Metal Sites on the Adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the Mesoporous metal-organic framework MIL-100. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11748–11756 (2011).
16. Wood, P. M. The potential diagram for oxygen at pH 7. *Biochem. J.* **253**, 287–289 (1988).
17. Pryor, W. A. Oxy-radicals and related species: their formation, lifetimes and Reactions. *Ann. Rev. Physiol.* **48**, 657–667 (1986).
18. Schwarz, P. F., Turro, N. J., Bossmann, S. H., Braun, A. M., Abdel Wahab A. A., & Dürr, H. A New Method To Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO₂ Suspensions. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7127–7134 (1997).
19. Dodd, N. J. F. & Jha, A. N. Photoexcitation of Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide Nanoparticles: An Electron Spin Resonance Spin Trapping Study of Potentially Oxidative Reactions. *Photochem. and Photobiol.* **87**, 632–640 (2011).
20. Konaka, R. Y. K., Kasahara, E., Dunlap, W. C., Yamamoto, Y., Chien, K. C. & Inoue, M. Irradiation of Titanium Dioxide Generates Both Singlet Oxygen and Superoxide Anion. *Free Radical Bio. Med.* **27**, 294–300 (1999).
21. Lipovsky, A., Tzitrinovich, Z., Friedmann, H., Applerot, G. *et al.* EPR Study of Visible Light-Induced ROS Generation by Nanoparticles of ZnO. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15997–16001 (2009).
22. Guo, M. Y., Ng, A. M. C., Liu, F., Djuricic, A. B., Chan, W. K. *et al.* Effect of Native Defects on Photocatalytic Properties of ZnO. *J. Phys. Chem. C* **115**, 11095–11101 (2011).
23. Buettner, G. R. The spin trapping of superoxide and hydroxyl free radicals with DMPO: more about iron. *Free Rad. Res. Comms.* **19**, 79–87 (1993).
24. Khan, N., Wilmot, C. M., Rosen, G. M., Demidenko, E., Sun, J. *et al.* Spin traps: in vivo toxicity and stability of radical adducts. *Free Rad. Res. Comms.* **34**, 1473–1481 (2003).
25. Bacic, G., Spasojevic, I., Secerov, B. & Mojovic, M. Spin-trapping of oxygen free radicals in chemical and biological systems: New traps, radicals and possibilities. *Spectrochimica Acta A* **69**, 1354–1366 (2008).
26. Ren, J. Y., Chang, C. Q., Fung, P. C. W., Shen, J. G. & Chan, F. H. Y. Free radical EPR spectroscopy analysis using blind source separation. *J. Magn. Reson.* **166**, 82–91 (2004).
27. Frejaville, C., Karoui, H., Tuccio, B., le Moigne, F., Culcasi, M. *et al.* DEPMPO: a New Phosphorylated Nitron for the efficient In Vitro and In Vivo Spin Trapping of Oxygen-centred Radicals. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1793–1794 (1994).
28. Herrmann, H., Choi, W. & Hoffmann, M. R. Time-resolved Microwave Conductivity. Part 1. TiO₂ Photoreactivity and Size Quantization. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.* **90**, 3315–3322 (1994).

29. Martin, S. T., Herrmann, H. & Hoffmann, M. R. Time-resolved Microwave Conductivity Part 2. Quantum-sized TiO₂ and the Effect of Adsorbates and Light Intensity on Charge-carrier Dynamics. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1.* **90**, 3323–3330 (1994).
30. Mele, G., Del Sole, R., Vasapollo, G., Marci, G., Garcia-Lopez, E. *et al.* TRMC, XPS, and EPR Characterizations of Polycrystalline TiO₂ Porphyrin Impregnated Powders and Their Catalytic Activity for 4-Nitrophenol Photodegradation in Aqueous Suspension. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12347–12352 (2005).
31. Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2433 (2003).
32. Boujday, S., Wünsch, F., Portes, P., Bocquet, J. & Colbeau-Justin, C. Photocatalytic and electronic properties of TiO₂ powders elaborated by sol–gel route and supercritical drying. *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells* **83**, 421–433 (2004).
33. Hiemstra, T., Venema, P. & Riemsdijk, W. H. Van Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (hydr)oxides : The Bond Valence Principle. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–692 (1996).
34. Jolivet, J.-P. *De la Solution à l'Oxyde*. Interéditions (1994).
35. Barron, V. & Torrent, J. Surface Hydroxyl Configuration of Various Crystal Faces of Hematite and Goethite. *Journal of colloid and interface science* **410**, 407–410 (1996).

Chapitre 4. Etude DFT de l'adsorption de molécules organiques sur clusters d'or. Stratégies d'élaboration d'hétérostructures Au/TiO₂.

La synthèse d'hétérostructures Au/TiO₂ permet d'obtenir un matériau présentant une meilleure activité catalytique ou photocatalytique que pour des particules isolées d'or et de TiO₂. La conception de telles hétérostructures et la compréhension des mécanismes mis en jeu demandent une bonne connaissance de leurs surfaces et interfaces.

Différentes voies de synthèse des hétérostructures Au/TiO₂ sont rapportées dans la littérature et l'approche suivie est généralement liée à la propriété visée et les matériaux développés. L'une des méthodes les plus courantes est la déposition/précipitation du métal sur des particules de TiO₂ déjà formées.¹ Typiquement, un sel d'or est adsorbé puis réduit par voie chimique. *Wang&al.* montrent en 2011 que l'on peut utiliser cette méthode pour améliorer de près de 50% l'activité photocatalytique de particules de TiO₂ poreuses.² La déposition/précipitation d'or sur une matrice de nanotubes de TiO₂ a également été utilisée pour obtenir des matériaux catalytiques à forte activité (oxydation du CO).³ D'autres voies de synthèse sont l'imprégnation pour laquelle le sel d'or est adsorbé puis chauffé⁴ et la photoréduction du sel d'or par une irradiation UV.^{5,6}

Ces méthodes ne permettent cependant pas une grande variété d'assemblages, contrairement au procédé sol-gel. Il est en effet possible grâce à des synthèses sol-gel de préparer des hétérostructures plus complexes, ce que nous allons illustrer à travers deux exemples. *Wu&al.* ont reporté en 2009 la synthèse de cœur-coquille Au@TiO₂ (Fig. IV.1.).⁷ Les auteurs utilisent alors les outils que nous avons introduits au chapitre 1 pour contrôler la synthèse (modèle de LaMer, stabilisation thermodynamique de la face {001} de l'anatase par les fluorures...) des nanostructures et obtenir un meilleur photocatalyseur pour la dégradation de l'acétaldéhyde (CH₃CHO). Il apparaît ainsi clairement que les résultats obtenus au cours des chapitres 1 et 3 devraient permettre d'obtenir des hétérostructures complexes à l'activité photocatalytique intéressante.

Un second exemple d'hétérostructures complexes synthétisés par procédé sol-gel est décrit dans les travaux de *Pradhan&al.* en 2009.⁸ Cette fois, la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane n'est pas réellement contrôlée. En revanche, les auteurs utilisent des particules Janus d'or, c'est-à-dire des particules présentant une organisation des ligands à leur surface⁹ pour obtenir des hétérodimères de particules (Fig. IV.2). Les particules d'or sont alors liées à des particules de TiO₂ par l'hémisphère couvert du ligand fonctionnalisé (*MEA*, HS(CH₂)₂O(CH₂)₂OH). L'utilisation de particules Janus permet un meilleur contrôle de la synthèse des hétérostructures à deux objets ou plus.

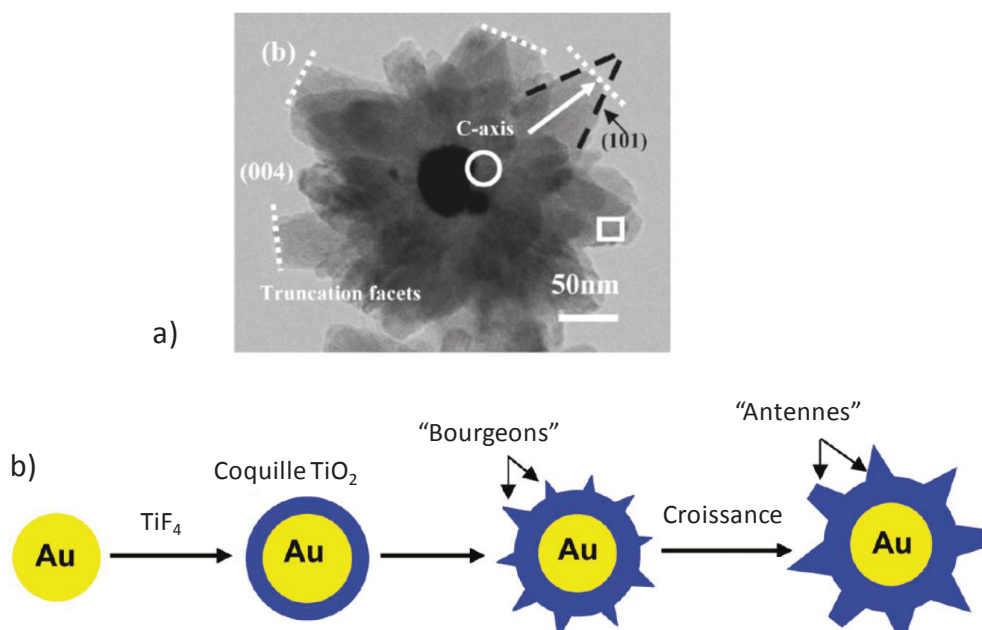


Figure IV.1. a) Image TEM d'une particule Au@TiO₂ b) Mécanisme de formation proposé⁷

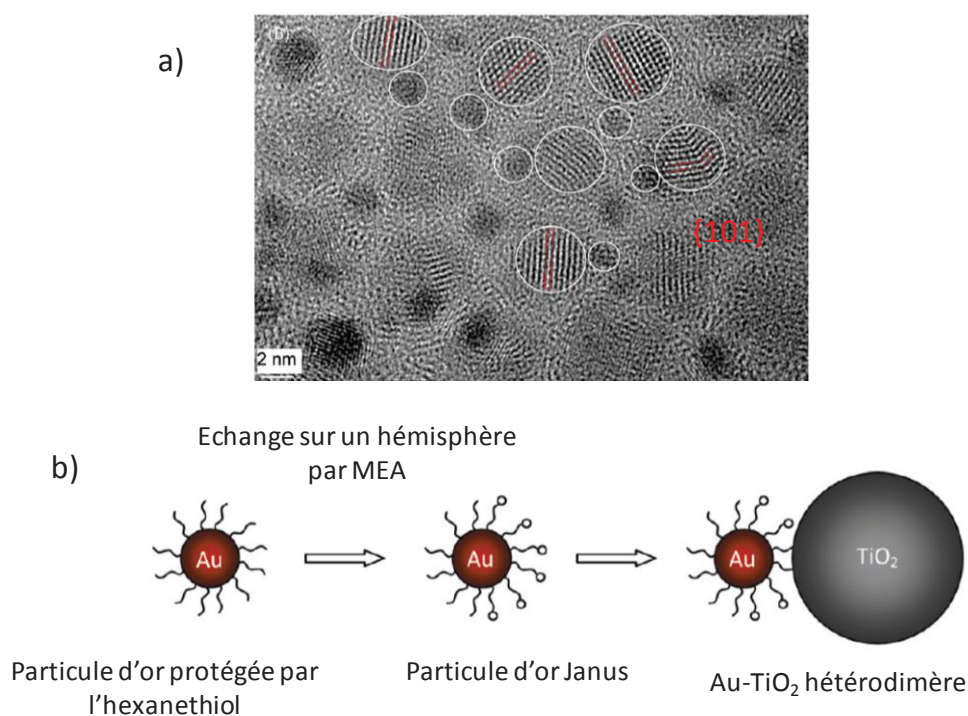


Figure IV.2. a) Image TEM d'hétérodimères de particules Au-TiO₂ b) Mécanisme de formation proposé⁸

Notre objectif est *in fine* de proposer des pistes de synthèses d'hétérostructures complexes de ce type utilisant les morphologies modèles que nous avons obtenues. Sur le schéma conceptuel de la figure IV.3, nous représentons un exemple d'hétérostructures utilisant deux types de ligands adsorbés sur une particule Janus et dont l'un permet l'accroche sur les particules cubiques et l'autre sur les bâtonnets.

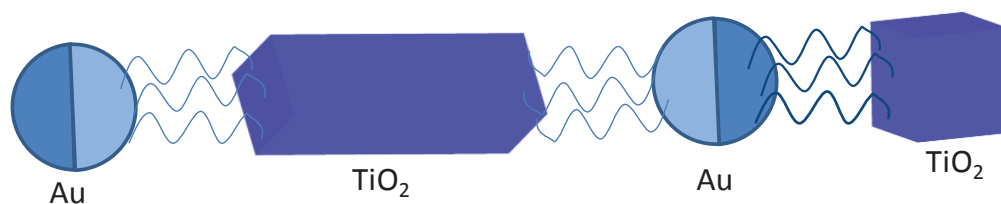


Figure IV.3. Schéma conceptuel d'hétérostructure complexe utilisant les morphologies modèles du chapitre 1

Pour réaliser une telle hétérostructure, nous nous appuyerons sur nos connaissances des surfaces des particules de TiO₂ et sur leur propriété d'adsorption de molécules organiques présentées dans les précédents chapitres. En revanche, un travail similaire doit être réalisé sur les particules d'or. Les synthèses de nanoparticules d'or Janus par des procédés sol-gel ne sont pas encore maîtrisées. La synthèse des particules Janus comme des hétérostructures demande de contrôler spatialement l'adsorption des ligands et de trouver des outils capables de montrer et d'expliquer rationnellement la dissymétrisation du système. Cela demande entre autre, de pouvoir estimer la force d'adsorption des ligands sur la surface d'or, la possibilité de leur mobilité et surtout les interactions stabilisantes ou déstabilisantes entre différents types de ligands. L'un des outils de choix pour accéder à ces informations est la chimie théorique et c'est pourquoi nous avons entrepris une étude DFT de l'adsorption de ligands sur les particules d'or modèles.

PARTIE I : Etude DFT de l'adsorption de molécules sur des clusters d'or

1. Contexte de l'étude

Les nanoparticules d'or présentent des propriétés spécifiques très étudiées dans la littérature. Les propriétés optiques des particules de taille nanométrique diffèrent nettement de celles de l'or massif. L'une des plus utilisées est la résonance plasmon de surface des particules d'or. Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique de fréquence bien choisie, une oscillation des électrons de la bande de conduction se produit. La gamme de fréquence de résonance pour les nanoparticules d'or est dans le visible, ce qui confère à leur suspension les couleurs rouges-violet-bleues. La fréquence de résonance dépend de la taille de la particule, de sa forme, des interactions inter-particules ou encore de la couche de ligands.¹⁰ L'étude de la résonance plasmon est un outil de choix pour caractériser les particules Janus et les hétérostructures. *Han&al.* ont montré, en 2012, les différences de position des bandes plasmons pour des particules d'or « nues », des particules Janus et des coeurs-coquille Au@TiO₂.¹¹ De plus, les auteurs montrent l'importance de la position et excitation de la résonance plasmon de surface pour les propriétés photocatalytiques d'hétérostructures Janus Au-TiO₂.

Les nanoparticules de très petites tailles, que l'on appelle également clusters (parfois appelés agrégats en français), font apparaître des propriétés encore plus singulières. Par exemple, lorsque les particules d'or deviennent plus petites que 3-4 nm, la distance Au-Au est nettement réduite (Fig. IV.4.a).¹² De même, les particules de cette taille perdent leur caractère métallique et la largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille du cluster d'or diminue (Fig. IV.4.b).¹³ La bande plasmon

n'est plus clairement identifiable par spectrophotométrie UV-visible pour des particules de taille inférieure à 3 nm.¹⁴

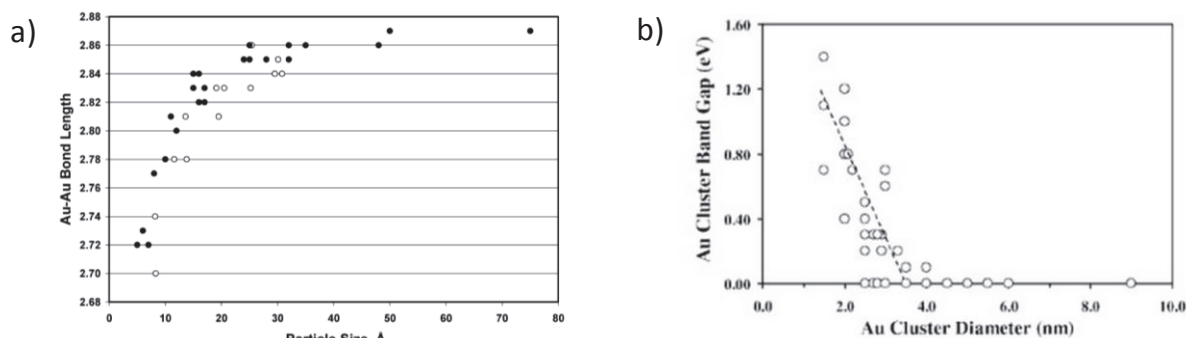


Figure IV.4. a) Variation de la longueur moyenne de liaison Au-Au en fonction de la taille de la particule d'or (en Å)¹² b) Variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la taille de la particule d'or (en nm)¹³

Nous désignerons donc les particules d'or dont la taille est inférieure à 3 nm (de l'ordre de 300 atomes d'or) « clusters d'or ». Ils peuvent être synthétisés et leur structure peut être caractérisée par DRX (rayonnement synchrotron) couplée à des études théoriques DFT permettant de simuler les diffractogrammes à partir de la structure des clusters optimisés.¹⁵⁻¹⁷

1.1. Utilisations des clusters d'or

Les clusters d'or sont utilisés en catalyse pour laquelle leur taille est un paramètre critique. En effet, s'ils peuvent catalyser des réactions comme l'oxydation du CO (étape clef dans la production de dihydrogène)¹⁸ ou la dissociation de O₂,¹⁹ les particules de plus de quelques nanomètres sont peu ou pas actives.^{1,20} Gao *et al.* ont reporté en 2011 une étude théorique de l'oxydation du CO sur des clusters d'or (Au₁₆₋₁₈, Au₂₀, Au₂₇₋₃₅ ainsi que ces mêmes clusters portant une charge négative).²¹ La figure IV.5 reprend les résultats de la publication : la couleur des atomes d'or correspond à l'énergie d'adsorption de CO ou O₂. L'adsorption de ces molécules apparaît graduellement moins forte sur les clusters de plus grande taille. La nature et force de l'adsorption de CO et O₂ dépendent donc de la géométrie du cluster. Sur le cluster Au₂₀ et Au₃₄, des spécificités apparaissent dues aux structures électroniques particulières de ces clusters sur lesquelles nous reviendrons. Enfin, l'adsorption est davantage favorable sur des clusters anioniques.

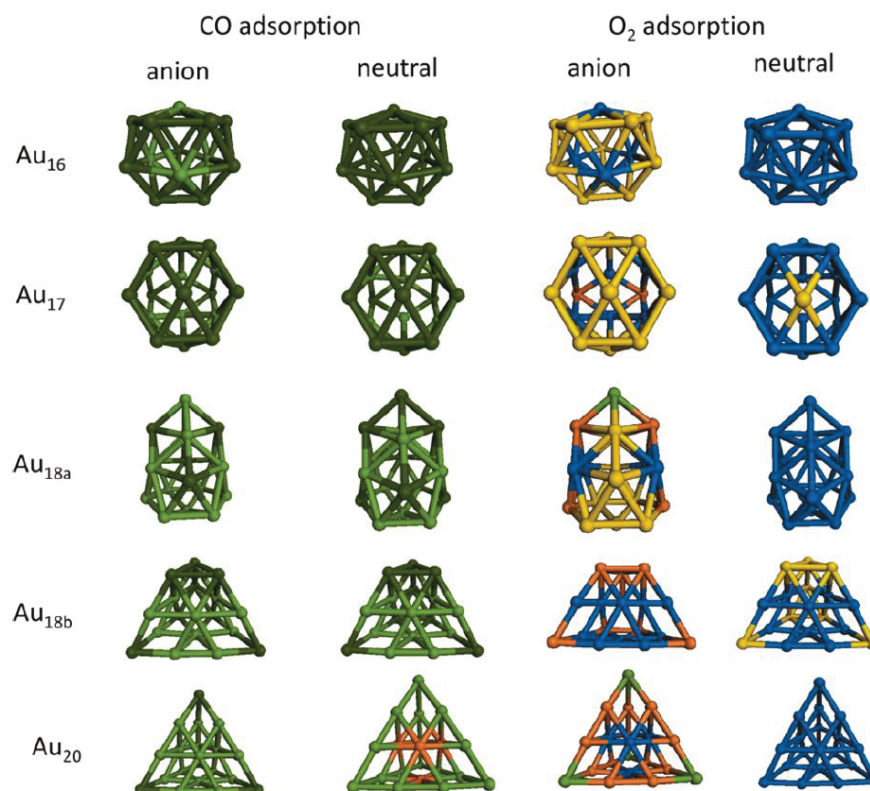


Figure IV.5. Illustration des différences énergétiques d'adsorption. Vert foncé < -0,9 eV, vert clair -0,5 à -0,9 eV, orange -0,2 à -0,5 eV, jaune -0,2 à 0 eV, bleu pas d'adsorption (> 0 eV).²¹

Selon la nature du ligand protégeant le cluster d'or, les atomes n'auront pas la même réactivité, ce qui modifiera notamment l'activité catalytique du cluster (l'activité catalytique des particules d'or supportées est discutée la seconde partie de ce chapitre).

Un autre des domaines d'applications des clusters d'or est celui de l'imagerie biomédicale. Les propriétés de fluorescence des particules permettent de les utiliser en tant que marqueurs biologiques.^{22,23} Les clusters d'or peuvent remplacer les quantum dots contenant des métaux lourds à la toxicité problématique, comme le cadmium. *Tretiak&al.* ont montré en 2012 que les propriétés de fluorescence de petits clusters dépendaient de la nature des ligands qui les protègent (PH₃ et NH₃ dans leur étude).²⁴ De plus, la taille du cluster et la couche de ligands influent non seulement sur ses propriétés de fluorescence mais également sa biocompatibilité.²⁵ Comme les applications biomédicales des clusters d'or sont nombreuses, leur toxicité est un sujet d'étude d'actualité.²⁶ En effet, les clusters d'or peuvent pénétrer les compartiments cellulaires comme le noyau et induire une génotoxicité aigue. Une étude réalisée par *Simon&al.* en 2009 sur des clusters Au₅₅ (environ 1,4 nm de diamètre) montre notamment que modifier la nature de la couche de ligands peut diminuer d'un ordre de grandeur de 100 leur toxicité.²⁷ De plus, les auteurs remarquent que leur profil de toxicité pourrait essentiellement provenir de la production de radicaux formés par la dissociation du dioxygène (la toxicité diminue par ajout d'antioxydants). En effet, *Ionita&al.* ont montré par une étude RPE que l'activation du dioxygène par les particules d'or engendrait la création de radicaux (observés pour des particules protégées par des phosphines et amines mais non par des thiols).²⁸ Ceci étant, la toxicité des clusters peut être utilisée pour cibler sélectivement les cellules malades. Les mécanismes biologiques alors déclenchées dépendent à nouveau de la taille des clusters d'or.²⁹

A travers les exemples d'applications des clusters d'or que nous reportons ici, il apparaît quatre paramètres d'importance majeure et définissant leurs propriétés :

- La taille des clusters ainsi que leur géométrie,
- La charge des clusters,
- La structure électronique des clusters,
- La nature de la couche de ligands les protégeant.

Nous nous sommes ainsi attelés à l'étude de la géométrie des clusters d'or neutres et chargés pour étudier les conséquences sur les charges partielles portées par les atomes d'or ainsi qu'à l'adsorption de différents ligands et la conséquence de cette adsorption sur la géométrie et la structure électronique des clusters d'or.

1.2. Choix des paramètres d'étude

Nous présentons tout d'abord une partie des résultats qui ont conduit à l'écriture de la publication 6 reportée par la suite dans ce chapitre. Elle sera suivie d'un résumé et des compléments d'information. Enfin, des travaux préliminaires qui pourraient être prolongés pour compléter l'étude sont présentés.

1.2.a. Les clusters d'or

Les géométries de nombreux clusters d'or obtenus expérimentalement sont aujourd'hui bien définies dans la littérature grâce à l'appui des modélisations numériques qui permettent de proposer les structures *a priori* stables.

Pekka Pyykø a notamment répertorié, dans deux revues, un grand nombre de résultats issus de modélisation concernant la description de ces géométries.^{30,31} Durant notre étude, nous avons obtenu certaines de ces géométries ainsi que de nouvelles. Sans être exhaustif, nous avons utilisé des clusters Au₁₀₋₁₄, Au₂₂, Au₃₆ et Au₅₅ dont certaines géométries non obtenues (« empiriquement » pour ceux-ci, sans recherche complète de tous les conformères stables) dans la littérature sont reportées dans la figure IV.6. Les paramètres des calculs sont présentés en 1.2.3, ici avec la fonctionnelle B3LYP.

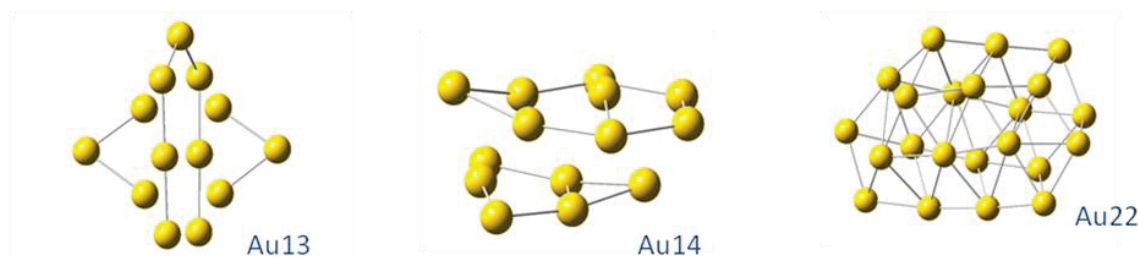


Figure IV.6. Exemples de nouvelles géométries de clusters calculés

Afin de s'approcher le plus que possible de nanoparticules, nous avons utilisé le cluster Au₅₅.^{32,33} En effet, l'une des géométries (cuboédrique) de ce cluster permet d'exposer des fragments de deux faces cristallographiques {100} et {111} de l'or et donc des arêtes correspondant à leur intersection (figure V.7.a). La face {111} est la face cristallographique de l'or (cubique face centrée) la plus stable car la plus compacte. Elle est souvent utilisée pour la conception et l'étude de monocouches auto-assemblées (SAM, *self assembled monolayers*).³⁴⁻³⁶ Ainsi, utiliser le cluster Au₅₅ se justifie du point de

vue de l'étude de l'adsorption de molécules car on pourra comparer à l'adsorption sur une face {111}. Au₅₅ est donc un bon modèle pour mimer des nanoparticules synthétisées en solvant (figure IV.7).

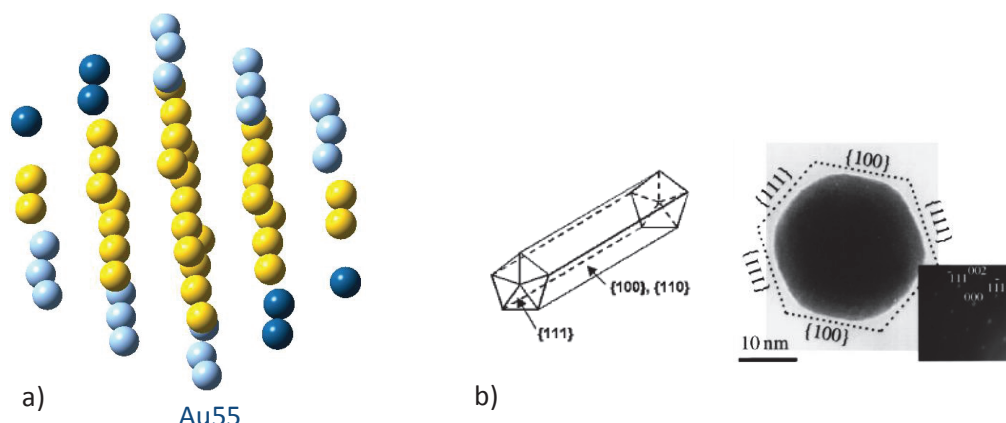


Figure IV.7. a) Cluster Au₅₅ présentant une succession de fragments de face {111} (en bleu foncé) et {100} (en bleu clair) b) Exemples de particules synthétisées par chimie douce présentant les faces {111} et {100}³⁷

Si nous reportons deux calculs à partir de ce cluster dans ce manuscrit, il est très vite apparu que le temps de calcul associé était trop important pour l'étude systématique que nous souhaitions réaliser. Il a donc fallu utiliser des clusters plus petits. Nous avons choisi quatre clusters présentant des géométries et propriétés intéressantes pour des raisons décrites ci-après.

Le cluster qui fera l'objet de l'essentiel des calculs reportés dans la publication suivante est le cluster Au₁₁. Il présente plusieurs intérêts autres que de permettre la réduction du temps de calcul. Trois géométries stables de ce cluster sont présentées en figure IV.8. (nous reviendrons dans la publication suivante sur la caractérisation complète de ces géométries entre autres et des enthalpies libres associées).

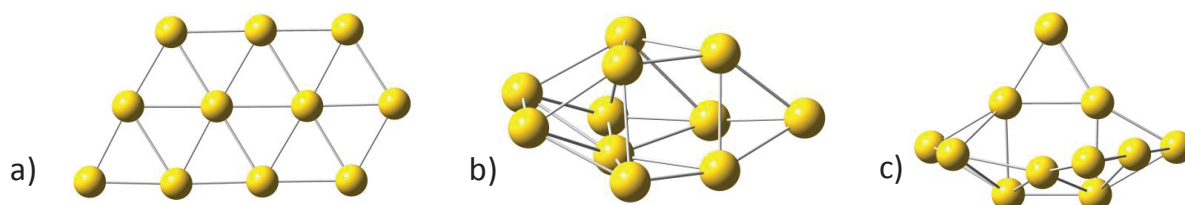


Figure IV.8. Trois géométries de cluster Au₁₁ discutées dans la publication 6

Le cluster IV.8.a est plan et correspond à un fragment d'une face {111} de l'or. Cependant, en fonction des paramètres de calcul, nous verrons qu'il ne s'agit probablement pas de la géométrie la plus stable. Des géométries 3D de Au₁₁ existent également, qui peuvent rappeler la face {111}. La transition 2D-3D de clusters d'or est une question qui a souvent été abordée, ayant lieu selon le niveau de calcul employé pour Au₈³⁸, Au₉³⁹ ou Au₁₅⁴⁰... Ainsi, Au₁₁ permet de discuter de la transition 2D-3D selon le niveau de calcul, le solvant, la charge du cluster et enfin l'adsorption de ligands sur celui-ci. Enfin, ce cluster est intéressant car il peut être synthétisé, protégé par des phosphines⁴¹⁻⁴², des alkanethiols⁴³ et/ou des chlorures^{42,44}. Il est utilisé notamment en tant que marqueur biologique.⁴⁵ Chen & al. ont par ailleurs montré par une étude électrochimique et spectroscopique que les propriétés de luminescence du cluster dépendaient de la nature des ligands qui le protégeaient.⁴⁴

L'adsorption d'un ligand radicalaire devrait *a priori* être favorisée sur Au₁₁, qui est à couche ouverte (nombre impair d'électrons). Afin d'avoir un point de comparaison, une partie des calculs réalisés a

également été menée sur un cluster Au₁₀ plan (Fig. IV.9.a.). Nous souhaitons la comparaison avec un cluster à couche fermée exposant la face {111} et l'étude de la transition 2D-3D a montré que ce choix était plus pertinent qu'un cluster plan Au₁₂.

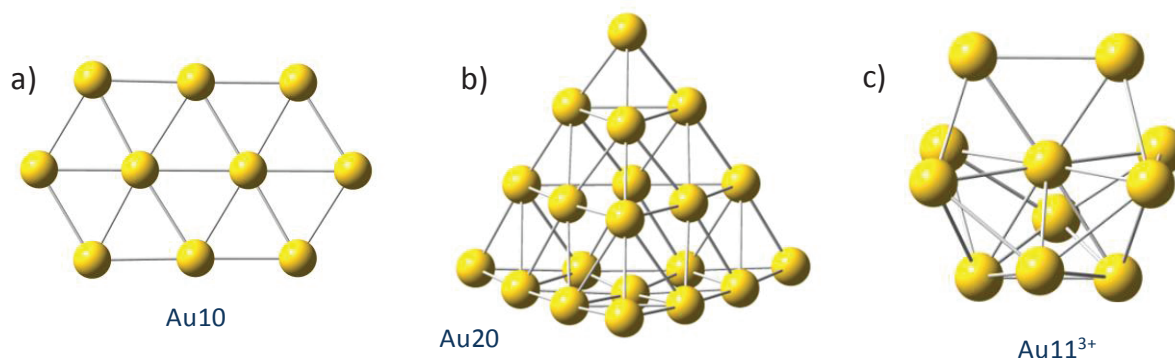


Figure IV.9. a) cluster Au₁₀ plan b) cluster Au₂₀ pyramidal c) Exemple de géométrie de cluster Au₁₁³⁺ calculée (niveau de calcul présenté en 1.2.3)

Pour des nanoparticules, la présence des couches d'atomes de cœur assurent une stabilisation des atomes sous coordonnés de surface, ce qui n'est pas reproduit dans le cas des clusters Au₁₀ et Au₁₁. C'est pourquoi nous avons étudié l'adsorption des molécules sur un troisième cluster, la pyramide Au₂₀ (Figure IV.9.b.).⁴⁶⁻⁴⁸ Ce cluster est intéressant à plusieurs titres. Tout d'abord, il présente une pyramide constituée de 4 fragments de face {111}. Il permet ainsi l'étude de sommets et de coins correspondant à l'intersection de plans que l'on peut rencontrer sur des nanoparticules de synthèse. *Tielens&al.* utilisent par exemple ces clusters pyramidaux pour étudier l'adsorption de dioxygène sur des défauts de face {100} correspondant à ce type de géométrie.⁴⁹ De plus, sa géométrie est nettement plus stable que celle d'Au₁₁. Il s'agit d'un cluster dit « magique » : il a été observé en modélisation⁵⁰ comme expérimentalement⁵¹ et il a été reporté que certains clusters possédaient des géométries « sphériques » plus stables qu'attendues. *Häkkinen&al.* reprennent notamment cette théorie en avançant que les clusters, dont la structure électronique correspond à la fermeture de couches électroniques (nombre d'électrons de valence n^* , chaque atome d'or en fournissant un, $n^* = 2, 8, 18, 20, 34, \dots$), présentent une géométrie sphérique particulièrement stable grâce à la délocalisation de « super orbitales atomiques » (SAO) de symétrie sphérique.⁵³ La pyramide Au₂₀ est donc stable à la fois d'un point de vue de sa géométrie et de sa structure électronique. L'étude sur Au₂₀ permet d'étudier l'influence de cette stabilité sur les énergies d'adsorption en fonction de la nature du ligand.

Enfin, nous souhaitons étudier l'influence de la charge, et pour cela nous avons choisi le cluster d'or Au₁₁³⁺ (Figure IV.9.c.) pouvant être synthétisé si protégé par des ligands phosphines.⁴² Il est par exemple utilisé en tant que précurseur pour des synthèses multi-étapes.⁵² Un cœur Au₁₁³⁺ peut-être obtenu pour des clusters de charge globale différente stabilisé par des ligands anioniques.⁵⁴ Enfin, ce cluster est également « magique » et permettrait d'observer des géométries sphériques particulières ($n^* = 11 - 3 = 8$).

Ainsi, l'étude reportée dans la prochaine publication et les compléments apportés par le manuscrit abordent principalement des calculs effectués sur le cluster Au₁₁, avec des comparaisons faites sur les clusters Au₁₀, Au₂₀ et Au₁₁³⁺. Ceci étant, nous reportons une seconde publication en annexe, dont l'approche est un peu différente : la géométrie, la structure électronique et l'adsorption de molécules pour Au₁₃ et les clusters cationiques dérivés y sont discutées.

1.2.b. Les ligands

Les clusters métalliques synthétisés avec une stabilisation par des ligands type H₂O, CO, cyclopentadiène...⁴³ ne sont pas compatibles pour les applications biologiques par exemple (manque de fonctionnalisations des ligands). Aujourd'hui, les efforts de synthèse se tournent vers des clusters protégés par des ligands fonctionnalisables comme les triarylphosphines et les alkylthiols.

Les triarylphosphines et dérivés sont parmi les ligands les plus utilisés pour la stabilisation de clusters d'or, notamment les phénylphosphines. Par exemple, *Konishi&al.* ont reporté en 2012 une synthèse originale du cluster [Au₁₁(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂)₆]³⁺.⁵⁵ La DFT ne permet malheureusement pas de modéliser ces ligands de façon efficace avec des temps de calculs qui soient compatibles avec l'étude systématique envisagée. Nous avons donc modélisé ces ligands par une molécule de phosphine (ou phosphane) PH₃. L'utilisation de ligands modèles courts est courante pour les études DFT de ce type (la quasi-totalité des références reportées dans ce chapitre) car ils permettent à faible temps de calcul de décrire la liaison P-Au responsable de son adsorption. Nous reviendrons après la publication sur la perte d'information liée à ce choix. En revanche, cela va nous permettre de décrire avec précision la nature et les énergies associées à l'adsorption des phosphines sur les clusters. Ces ligands présentent cependant des problèmes de stabilité (sensible aux oxydants)⁵⁶, de solubilité en milieu aqueux⁵⁷ et les synthèses permettant la fonctionnalisation de ces ligands peuvent s'avérer complexes.⁵⁸

Les synthèses de clusters d'or stabilisées par des ligands thiols sont également beaucoup étudiées. En particulier, *Hutchison&al.* brevètent en 2011 un procédé de synthèse de clusters Au₁₁ protégés par des thiols fonctionnalisables par échange de ligands avec des phosphines.⁵⁹ *Rongchao Jin*, dans une revue en 2010, rapporte de nombreuses synthèses de clusters d'or protégés par des thiols et note le manque de connaissances concernant les géométries des plus petits de ces clusters et la corrélation structure-propriété.⁶⁰ Nous nous sommes donc placés dans ce contexte pour étudier l'adsorption de thiols, modélisés par le méthanethiol HS-CH₃. A nouveau, le choix d'un ligand court est motivé par les contraintes de temps pour réaliser l'étude. Le pKa du méthanethiol est d'environ 10,5 quand celui de l'éthanethiol est de 10,6.⁶¹ Le comportement acido-basique du thiol n'est donc pas significativement modifié avec la taille de la chaîne aliphatique. Ainsi, le thiol, acide faible, pourrait être adsorbé en fonction des conditions de synthèse sur le cluster d'or sous la forme thiol ou thiolate. Il s'agit d'une question beaucoup étudiée, que ce soit pour la stabilisation de nanoparticules comme la formation de SAM sur des surfaces.⁶²⁻⁶⁴ Ces travaux, que *Hannu Häkkinen* a repris dans une revue récente,⁶⁵ semblent montrer que le thiol est adsorbé en ayant perdu son hydrogène (formant ce que les auteurs appellent alors « thiolates R-S[•]»). Le devenir de l'hydrogène ainsi que la nature exacte de l'espèce adsorbée n'apparaît pas clairement. D'un point de vue expérimental, le solvant dans lequel l'échange de ligands phosphines par des ligands thiols devrait avoir une influence forte sur la nature de la dissociation de la liaison et donc de l'espèce adsorbée. De même, les structures géométrique et électronique du cluster devraient avoir une influence sur la dissociation de la liaison S-H. Nous avons donc étudié l'adsorption comparative des trois espèces méthanethiol (H₃C-SH), méthanethiolate (H₃C-S⁻) et méthanethiyl (H₃C-S[•]) pour obtenir des éléments de compréhension sur la nature exacte de l'adsorption du thiol sur le cluster d'or, quand l'essentiel des études théoriques utilisent un radical thiyl (souvent appelé à tort thiolate). En effet, pour des petits clusters comme Au₁₁, l'apport d'un électron supplémentaire *via* l'adsorption d'un thiolate plutôt qu'un radical thiyl pourrait avoir un effet sur ces structures. Une étude en 2012 de *Shestakov&al.* apporte des éléments d'information sur les mécanismes de dissociation du thiol adsorbé sur Au₂₀ par l'identification d'états de transition.⁶⁶

Les auteurs notent de plus la dépendance des énergies d'adsorption vis-à-vis du modèle du site (géométrie et structure électronique). Notre étude a donc l'originalité de rassembler et de comparer les trois natures de thiols adsorbées sur différents clusters d'or.

Enfin, nous nous sommes intéressés à un troisième ligand, le chlore. Les chlores sont souvent présents dans les milieux de synthèses, que ce soit des clusters ou des nanoparticules d'or, notamment à cause de l'utilisation du précurseur H₂AuCl₄ ou AuPPh₃Cl. Ils peuvent être ligands des clusters ou/et contre-ions.^{30,42,44,53} En catalyse, les chlores agissent comme des poisons lorsqu'ils sont adsorbés sur les nanoparticules d'or.⁶⁷ A nouveau, nous avons comparé l'adsorption des chlores (Cl, espèce radicalaire) et chlorures (Cl⁻) à celles des phosphines et thiols.

Une fois les objets qui permettent l'étude de l'adsorption de molécules sur les clusters d'or définis, il convient de choisir le niveau de calcul approprié.

1.2.c. Choix du niveau de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est appropriée pour pouvoir réaliser dans un temps raisonnable l'étude systématique souhaitée. Le principe général de la DFT est reporté en annexe et les références des méthodes, codes, bases et fonctionnelles sont dans les publications reportées dans le manuscrit.

Cependant, nous avons choisi une approche singulièrement différente pour ce chapitre que celle présentée dans le précédent (cellules périodiques, ondes planes, fonctionnelles pures, code VASP). En effet, la lourdeur des systèmes nécessaires à l'étude des surfaces exposées par les faces cristallographiques de l'anatase imposait une approche d'état solide. Or, elle ne permet pas de définir les 4 critères présentés en 1.1 efficacement pour différentes raisons.

L'étude de l'adsorption des molécules sur les clusters, et notamment le calcul des énergies d'adsorption et longueurs associées, demande une excellente description de l'interaction métal-organique pour laquelle les fonctionnelles pures (comme PWPW91) ne conviennent pas. Nous avons donc choisi d'utiliser des fonctionnelles hybrides comme B3LYP, plus adaptées. Ensuite, l'étude de la transition 2D-3D des clusters d'or a majoritairement été réalisée par des méthodes d'état solide. Or, pour des clusters comme Au₁₁ pour lesquels la stabilité des clusters plans par rapport aux 3D n'est pas clairement élucidée, la comparaison avec une approche différente est utile. Enfin, l'étude de clusters chargés aurait été difficile à cause de la répétition des charges par périodicité de la cellule. Le code Gaussian a ainsi été préféré au code VASP, plus adapté à cette approche.

Tous les calculs reportés dans ce chapitre ont donc été réalisés en utilisant la DFT dans son implémentation Kohn-Sham. Nous avons choisi au départ B3LYP, une fonctionnelle hybride souvent utilisée pour décrire les interactions métal-organique. Cependant, *Musial&al.* ont montré que cette fonctionnelle surestimait la stabilité de clusters plans.⁶⁸ Le problème est en effet que la fonctionnelle décrit mal les interactions à longue portée comme les forces de dispersion.⁶⁹ Des fonctionnelles hybrides développées récemment prennent désormais mieux en compte ces interactions longue portée. Nous établirons une comparaison entre les structures et énergies relatives obtenues avec B3LYP, CAM-B3LYP (implémentée en 2004) et WB97X (2008). Afin de confirmer les résultats obtenus avec ces différentes fonctionnelles, certains calculs bien choisis ont été également réalisés avec optimisation de la géométrie par la méthode Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2, calcul Hartree-

Fock puis correction de l'énergie de corrélation à l'ordre 2). Les forces de dispersion sont donc prises en compte en introduisant une correction due à la corrélation électronique de manière perturbative. Les calculs MP2 pourront permettre ainsi de déterminer la meilleure fonctionnelle à utiliser pour réaliser l'ensemble des calculs de l'étude et de déterminer par un niveau de calcul différent le conformère le plus stable des clusters « nus ». Enfin, la bonne prise en compte des interactions longue portée permettra de décrire plus efficacement l'interaction métal-ligand.

Les propriétés chimiques et électroniques exceptionnelles des particules d'or émergent de phénomènes relativistes stabilisant les orbitales 6s et déstabilisant les orbitales 5d, conduisant à une forte hybridation *s-d*.⁷⁰⁻⁷² Ces phénomènes sont responsables notamment de la couleur jaune de l'or massif.⁷³ Les clusters d'or pourront donc engager dans une liaison la couche 5d ce qui confère aux interactions dans l'or des spécificités non observées pour d'autres métaux. Pour tenir compte de ces importants effets, la base utilisée pour les atomes d'or doit permettre leurs descriptions. La méthode des pseudopotentiels substitue la description complète du potentiel d'interaction du noyau et des électrons de cœur (considérés comme fortement liés) par un potentiel qui permet de décrire les électrons de valence. Nous avons ainsi utilisé des pseudo-potentiels corrigés des effets relativistes LANL2DZ (19 électrons de valence). *Jayanthi&al.* ont notamment utilisé de tels pseudo-potentiels pour une étude proche de la nôtre. Les auteurs montrent que la dissociation de la liaison S-H du thiophenol sur le même cluster Au₁₁ plan que celui de notre étude est plus favorable que la dissociation de la liaison O-H du phénol.⁷⁴ La réduction des ligands à de petites molécules modèles permet d'utiliser pour ceux-ci une base étendue 6-31+G(d,p), afin de décrire le plus précisément possible l'interaction organique-cluster.

Le calcul des charges partielles a été réalisée avec la méthode NBO (*Natural Bond Orbitals*) qui permet, à travers la détermination d'orbitales « naturelles localisées », de calculer la densité électronique sur les atomes et liaisons. Sa pertinence a été vérifiée par comparaison avec d'autres modèles (voir la publication sur Au₁₃ en annexe).

Il reste un dernier élément que nous souhaitons étudier à travers la publication suivante. Nous avons évoqué dans le cas de la nature du thiol adsorbé sur le cluster d'or l'importance du solvant. En effet, le mécanisme de dissociation de la liaison S-H et les énergies d'adsorption vont être modifiés drastiquement si l'on réalise le calcul « dans le vide » ou « dans l'eau ». De même, la transition 2D-3D du cluster, sa géométrie, sa structure électronique (ainsi qu'*a fortiori* celles pour Au₁₁³⁺) devraient dépendre du solvant. Parmi toutes les références de cette introduction et de la publication, seule une s'intéresse à l'influence du solvant : *Tretiak&al.* tiennent compte dans un article publié en 2012 de la nature du solvant (méthanol) pour étudier les propriétés optiques de clusters Au₂ et Au₄. Comme ces auteurs, nous avons utilisé le modèle PCM (*Polarizable Continuum Model*) pour considérer la solvation dans l'eau. La description de chaque molécule de solvant explicitement aurait augmenté drastiquement les temps de calcul. Ce modèle considère le « soluté » plongé dans un milieu polarisable (utilisant donc la constante diélectrique du solvant) qui mimique les propriétés macroscopiques du solvant (le système est discrétisé en cavités dont l'interaction électrostatique avec le milieu est décrit). Nous avons donc choisi pour notre étude de considérer l'eau ($\epsilon = 80$) et le vide (proche de solvants possédant un ϵ faible comme le cyclopentane) pour analyser des comportements limites.

Nous avons défini avec précision les objectifs et méthodes de cette étude sur la géométrie, la structure électronique et l'adsorption de molécules. Nous nous sommes efforcés de faire correspondre les objets et méthodes aux problèmes expérimentaux actuels. Ainsi, chaque fois que

nous en aurons l'occasion au cours de l'étude, nous reporterons également des informations qui pourraient être d'intérêt aux expérimentateurs (géométrie des clusters, charges portées par le cœur métallique et les ligands, spectres UV, XPS).

2. Etude de l'adsorption de phosphines, thiols et chlorures sur des clusters d'or

2.1. Publication 6. Ligand and solvation effects on the structural and electronic properties of small gold clusters

L'étude concernant la nature des orbitales engagées dans les liaisons ainsi que le calcul des densités d'états (DOS) ont été réalisés avec l'aide de Barbara Fresch, post-doctorante au laboratoire de Chimie Physique Théorique de l'Université de Liège.

Ligand and solvation effects on the structural and electronic properties of small gold clusters

F. Dufour,^{1,2} B. Fresch,¹ O. Durupthy,² C. Chaneac² and F. Remacle¹

¹Department of Chemistry, B6c, University of Liege, B4000 Liege, Belgium

²Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France

J. Phys. Chem. C

Submitted: August 2013

Abstract

The catalytic and optical properties of gold clusters and small particles, as well as their toxicity, depend on the cluster size and the nature of the ligand shell. The structural and electronic properties of the cluster Au₁₁ are investigated. Comparisons are made with the Au₁₀ and Au₂₀ clusters but also with the Au₁₁³⁺ charged cluster. The influence of the computational level, the cluster charge, the solvent and the nature of the ligand (thiol, thiolate, radical thiyl, phosphine, chloride and chlorine) on the cluster geometry and its electronic structure are discussed. The full coverage of the clusters and a comparison with a single binding are reported. This study allows a better understanding of the ligand shell importance and cooperative effects that could be shown experimentally. To compare with experimental results, special emphasis was devoted to the precise nature of the thiol ligand, the full coverage of the ligand or the water solvation.

1. Introduction

Gold clusters and small nanoparticles are widely investigated for optical¹⁻³ and catalytic properties.⁴⁻⁶ Size control is mandatory for applications. For example, in diagnostic and therapeutic applications, gold nanoparticles used as radiosensitizers⁷ are harmless only if their size is small enough to allow elimination by the kidneys.⁸ Yet, the genotoxicity of the gold cluster Au₅₅ has been proved, with a major influence from the ligand shell nature.⁹ In order to obtain active catalytic materials the nanoparticles must be of a few nanometers at most.^{6,10}

Bare small gold nanoparticles are usually not stable. Functionalization is needed to tune the size and properties of gold clusters to obtain useful materials. Passivation by ligands is used not only as a way to prevent the aggregation of the gold nanoparticles but also to control the cluster formation.¹¹ Most syntheses take place in a solvent, usually in alcohol or water. Since ligand binding and solvation both modify the structural and electronic properties of the nanoparticles, they can be used at advantage to adjust them.

Theoretical studies of functionalized small clusters can provide understanding of the interplay between structural and electronic properties, and be useful for the interpretation of mass spectrometry,¹² infra-red spectroscopy^{13,14} or nuclear magnetic resonance¹⁵ results. Ligand protected gold clusters have been extensively studied theoretically both in gas phase and in solution.

Early works focused on small bare gold clusters using solid state and quantum chemistry implementations of density functional theory (DFT).^{16,17} Special emphasis was put on the size dependence of the 2D-3D transition in small clusters.^{18,19} Because of the large relativistic effects in gold,²⁰⁻²² the transition 2D-3D occurs at larger size than for other coinage metals. Nanosized clusters, for instance the tetrahedral Au₂₀²³⁻²⁵, Au₂₅²⁶⁻²⁸, Au₅₅²⁹⁻³¹, Au₁₀₂³²⁻³⁴ or Au₁₄₄³⁵⁻³⁷ have been investigated in details. The ligand shell protecting these clusters plays a major role in the structural, electronic and optical properties, like the metallic or insulating character or the plasmonic properties.^{34,38-40}

We report a computational study of bare Au₁₁ gold clusters. The neutral Au₁₁ cluster is a radical and found to be planar or 3D depending on whether or not the long range dispersion forces are taken into account in the electronic structure computation. On the other hand, the Au₁₁³⁺ cluster, which has a closed shell electronic structure and obeys the magic number of electron rule⁴¹ is found to be 3D and particularly stable. For comparison, we also investigated the ligation binding patterns on the close shell cluster Au₁₀ and on the tetrahedral cage cluster Au₂₀ whose exceptional stability arises from its compact geometry and the fact that its 20 valence electrons also correspond to a close shell in the super atom model.^{25,42}

We study the adsorption of thiol, phosphine and chlorine ligands on these clusters in the gas phase and in water. Like in previous studies,^{17,26,43,44} we model thiols by the small methanethiol molecule and phosphine with PH₃ since it allows a good description of the organic-metallic core interaction. For the thiol and chlorine ligands, we explore different charged species. The binding of one of those ligands on neutral and Au₁₁³⁺ clusters is reported and the emphasis is put on stability order, cluster distortion compared to the stable bare clusters, ligand binding mode and ligand-cluster charge transfer.

Most of the previous theoretical studies on thiol ligand coverage focused on the adsorption of radical thiyls. However the mechanism of the formation of the Au-S bond in solution and the nature of the adsorbed thiol species are not yet fully elucidated.⁴⁵⁻⁴⁷ Moreover the mobility on the surface of the thiol ligand is experimentally suspected but is still a matter of debate.^{48,49} For these reasons, in addition to the thiyl species (R-S• with an odd number of electrons), the bonding patterns of the thiols (R-SH) and thiolates (R-S⁻) displaying an even number of electrons were investigated. The absorption of thiols is analogous but weaker than that of phosphines, another commonly used ligand for stabilizing the smallest size clusters, which are also closed shell species. On the other hand, we find that thiolates and thiyl radicals strongly bind gold clusters in a bridge Au-S-Au pattern in the gas phase and in water and their binding significantly distorts the geometry of the metallic core. Another point of interest is that compared to the radical thiyl, the binding strength of thiolates is disfavoured by solvation effects. We draw the analogy between the thiyl and the thiolate anion on the one hand and the chlorine and chloride ligands on the other. Chlorine is a known poison for catalyst and a very common impurity on gold surfaces since a lot of syntheses use HAuCl₄ as precursor. Our computations show that the radical chlorine displays the same reactivity as the thiyl radical while the close shell Cl⁻ behaves more like that the thiolate anion.

A 'full' coverage of 8 ligands (thiyls, phosphines or a mix of both) on Au₁₁ clusters was also studied. The full coverage leads to geometries different from the bare or one ligand clusters, which allows describing different motifs of ligation and comparisons with experimental results. These geometries

rearrangements and the corresponding Au-ligand charge transfers suggest the possibility of cooperative effects in surface ligand adsorption.

2. Computational methodology

The Gaussian 09 quantum chemistry suite of codes was used for all DFT and MP2 (Moller Plesset second order) calculations. Van der Waals forces, including the dispersion forces, are expected to play a significant role both in the 2D-3D transition and in the binding of ligands, especially when they are weakly chemisorbed or physisorbed i.e. for the thiols and the phosphine. On selected calculations, we compared the results obtained with B3LYP and with long-range interaction corrected hybrid functionals CAM-B3LYP and wB97X. The MP2 (Moller Plesset second order) perturbative method that is known to accurately describe the long-range forces has also been used for selected geometries and ligands. The relativistic pseudo-potentials and corresponding basis sets LANL2DZ were used for gold atoms together with the 6-31+G(d,p) for the H, C, O, P, S atoms. The MP2 computations that involved ligands were carried with the LANL2DZ basis set for gold and the 6-31G(d) basis set the other atoms. Atomic charges were computed using the Natural Population analysis and the Natural Bond Orders (NBO) methodology. Frequency calculations have been run to check that the optimized geometry is a minimum and does not exhibit imaginary frequencies. The free energy differences, ΔG , are computed within the rigid rotor and the harmonic oscillator approximations at room temperature and at a pressure of 1 atm. The ligand adsorption free energy is defined according to the fully relaxed geometries of the ligated and bare clusters and of the ligand. The deformation energy of the metal core is defined at 0 K by $E_d = (E_{\text{bare}}^* - E_{\text{bare}})$ with E_{bare} is the electronic energy of the optimized bare cluster and E_{bare}^* for the frozen metal core. Solvation effects were included as a polarizable continuous dielectric medium (PCM).

3. Properties of the bare clusters

We first report on the set of equilibrium geometries of the bare clusters that will be used for the study of ligand adsorption. The equilibrium geometries of the six more stable conformers of the neutral Au₁₁ cluster in the gas phase labelled N1 to N6 are reported in Fig. 1. The corresponding energies for the different computational levels are reported in Table 1. The equilibrium geometries are similar for the three functionals except the N2 conformer that is not stable with the wB97X functional. The conformer N1 is a compact plane of 11 gold atoms that mimics a {111} surface (the most stable crystallographic face for fcc bulk gold) with availability of two edges.⁵⁰ The cluster belongs to the C_s symmetry with out of plane distortions of the order of less than 0.002 Å, which is planar enough to be a model for a {111} terrace. The average Au-Au length is 2.81, 2.78, 2.79 and 2.78 Å at B3LYP, CAM-B3LYP, wB97X and MP2 level respectively. Taking long-range interactions into account favors compact geometries and leads to slightly shorter bond length. The conformers N3 and N6 derive from N1. N3 is a {111} plane containing 8 Au atoms (3+2+3 in three rows) with three atoms (the one in the middle of the top row and the 2 central atoms) being duplicated orthogonally to the plane. It is the most compact cluster with D_{max} (maximum distance between two gold atoms) about 6.7 Å while it is 9.5 Å for N1. Similarly, the conformer N6 is a {111} plane of 9 atoms (4+3+2) with the two central atoms of the bottom row being duplicated. Some atoms in N3 and N6 should exhibit reactivity typical of edges or corners formed by {111} faces. N2 and N5 can both be seen as a {111} 8 atoms plane being folded with a triangle added parallel to this plane (N2, D_{max} = 7.2 Å) or in an orthogonal way (N5, D_{max} = 7.5 Å). N4 derives from a Au₁₀ tetrahedron structure (see Au₁₀³⁺ structure in SI), with three {111} 6 atoms faces sharing edges, and one duplicated atom.

At the B3LYP level, the most stable conformer is planar (N1) while the next stable structure is a 3D geometry (N5) with a free energy difference, $\Delta G = 21.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Dispersion forces and long-range interactions play an important role in the cohesion energy of the cluster and Au₁₁ is in the range of sizes for which the 2D-3D transition is reported to occur.⁵¹⁻⁵³ The 2D (N1)-3D (N5) ΔG is reduced to 7.7 kJ.mol^{-1} at the CAM-B3LYP level while the 3D form is slightly more stable than the 2D one by 3.8 kJ.mol^{-1} with wB97X. For the long-range corrected functionals, the 2D-3D forms coexist since we estimate the numerical error of the computational level used here to be of order of 8 to 10 kJ.mol^{-1} . At the MP2 level for which the dispersion forces are better taken into account, the stability order is reversed and the most stable 3D form (which is also N5) is more stable than the planar one by 73.7 kJ.mol^{-1} . Surprisingly the N5 geometry does not seem to be the most packed structure or to present a stacking of atoms corresponding to the face-centered cubic system. The electron density (number of e^- / m^3) in a solid is maximized for the most stable structures. Yet, for such a small number of atoms, the compact packing may not be the best way to stabilize the cluster. The other more compact 3D conformers reported in Fig. 1 and in Table 1 are higher in energy than N5 by at least 20 kJ.mol^{-1} .

Table 1: Relative free energies in kJ mol^{-1} , HOMO-LUMO gaps (in eV) and dipolar moments (Debye) in vacuum (or water when indicated) for the neutral (N1 to N6) and charged (P1 to P4) conformers of Au₁₁. ΔE_{HL} refers to $\Delta E_{\alpha-\beta}$ in the case of neutral open shell clusters.

Computational level		N1	N2	N3	N4	N5	N6	P1	P2	P3	P4
B3LYP	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	0.0	46.6	50.5	55.7	21.7	52.9	0.0	22.5	55.9	-
	$\Delta E_{\text{HL}} \text{ (eV)}$	0.87	0.96	0.87	1.05	1.14	1.02	3.07	2.49	3.09	-
CAM-B3LYP	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	0.0	28.7	35.9	40.7	7.7	36.3	0.0	25.0	56.8	110.4
	$\Delta E_{\text{HL}} \text{ (eV)}$	2.53	2.75	2.56	2.98	3.11	3.19	5.30	4.66	5.18	4.71
	$\mu \text{ (Debye)}$	0.61	0.47	1.16	1.80	1.49	1.13	1.23	2.09	0.00	1.39
CAM-B3LYP <i>in water</i>	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	0.0	39.2	55.2	36.0	11.1	45.3	4.5	0.0	12.7	67.0
	$\Delta G_{\text{water}} - \Delta G_{\text{vacuum}} \text{ (kJ/mol)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	$\Delta E_{\text{HL}} \text{ (eV)}$	-41.1	30.6	21.8	45.8	37.7	32.1	1630.	1660.	1679.	1678.
	$\Delta E_{\text{HL}} \text{ (eV)}$	2.55	2.75	2.59	2.96	3.10	3.28	6	1	2	5
	$\mu \text{ (Debye)}$	2.29	1.57	4.19	6.03	3.46	3.26	4.88	4.80	4.97	4.64
WB97X	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	3.8	-	56.7	28.6	0.0	22.8	3.59	4.37	0.03	0.78
	$\Delta E_{\text{HL}} \text{ (eV)}$	3.73	-	3.93	4.27	4.36	4.52	0.0	25.7	53.9	110.8
MP2 <i>MP2 in water</i>	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	6.93	6.27	6.55	6.14	69.8	-	0.0	-	0.0	-
	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	73.7	-	-	-	0.0	-	-	-	0.0	-
MP2 <i>MP2 in water</i>	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	73.6	-	-	-	0.0	-	-	-	0.0	-
	$\Delta G \text{ (kJ/mol)}$	73.6	-	-	-	0.0	-	-	-	0.0	-

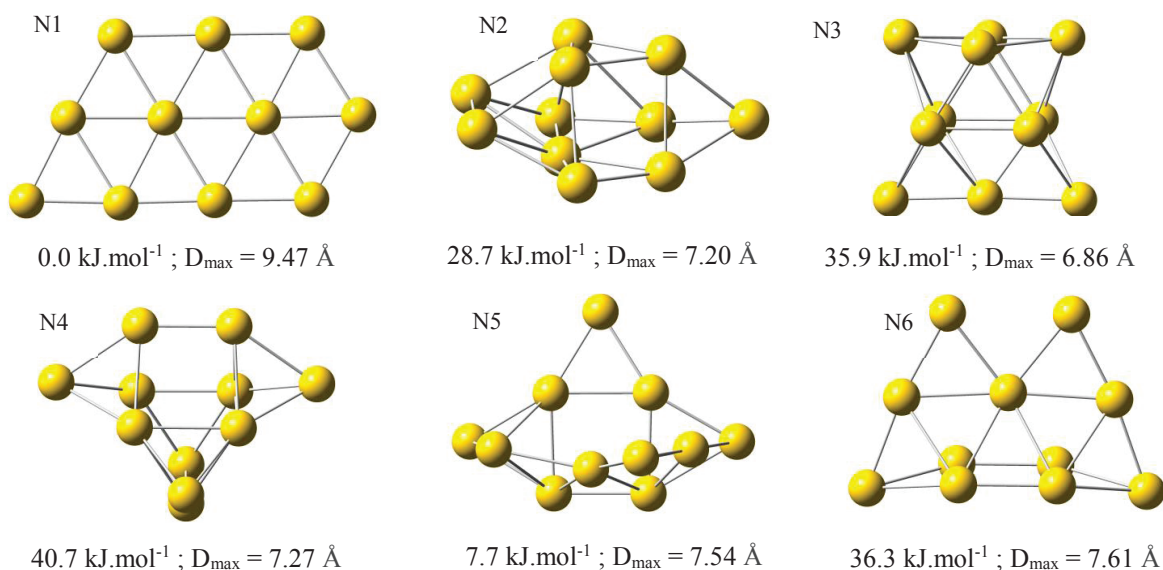


Fig. 1: Stable geometries of the Au₁₁ bare neutral conformers obtained with the CAM-B3LYP functional in gas phase. The relative free energy (in kJ mol⁻¹) and D_{max} (in Å) are reported.

The HOMO-LUMO (HL) gap, ΔE_{HL} , is often used to judge of the stability of the optimized geometry: the wider the gap, the more stable the structure. For all the DFT functionals used, the $\Delta E_{\alpha-\alpha}$, $\Delta E_{\beta-\beta}$ and the $\Delta E_{\alpha-\beta}$ gaps of the 3D N5 conformer are larger than those of the planar 2D N1. The gap calculated with both long-range corrected functionals (CAM-B3LYP and wB97X) are significantly wider (of about 2 and 3 eV respectively) than what predicted by B3LYP (see Table 1). It has been shown recently that long-range corrected functionals (in particular wB97X) correctly predict optical properties of small gold clusters. The calculated magnitude of ΔE_{HL} is in agreement with the reported experimental fundamental gaps⁵⁴ (see Table 1). With the CAM-B3LYP functional, the computed $\Delta E_{\alpha-\beta}$ is 0.6 eV larger for N5 than for N1. However we could not correlate directly the gaps with the relative stability here, especially because of the small energy differences.

Solvation effects in water were investigated on both neutral and charged clusters using the PCM model for the CAM-B3LYP functional and at the MP2 level. The equilibrium geometries are not noticeably modified. The solvation brings N1 and N5 closer in energy, with ΔG of 4 kJ.mol⁻¹, see Table 1. The solvated equilibrium geometry of N1 is not strictly planar any more with an out of plane deviation of 0.1 Å. This suggests that the solvation by a polar solvent favors the transition to a 3D form. This effect is also observed at the MP2 level. The solvation of N1 computed with the CAM-B3LYP is stabilizing the cluster of about 40 kJ.mol⁻¹, in good agreement with the MP2 value. N5 remains more stable than N1 in solution by 73.6 kJ.mol⁻¹, a value almost unchanged compared to the gas phase. There is no significant effect of the solvation on the HL gaps.

Other interesting features are the distribution of the partial charges and the dipole moment. There is no absolute definition of partial charges and we used the NBO methodology which is recognized to be only slightly basis set dependent. The partial charges on the Au atoms in N1 and N5 are reported for the CAM-B3LYP functional in Fig. 2. The computed CAM-B3LYP charges are in good agreement with the MP2 ones. Highly coordinated atoms are usually negatively charged, while the less coordinated atoms share a positive partial charge.

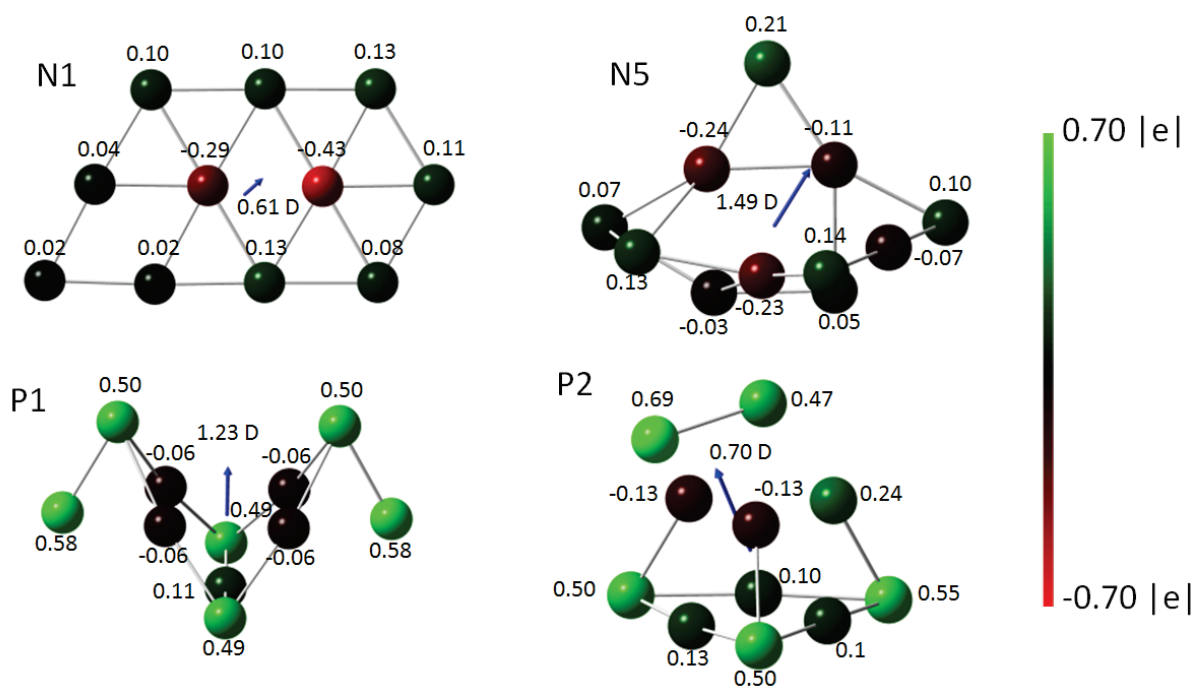


Fig. 2: Computed NBO charges in $|e|$ for N1, N5, P1 and P2 clusters using the CAM-B3LYP functional in vacuum.

The long-range corrected functionals gave larger computed negative charges on the highly coordinated atoms. For instance, the most negative charge in N1 is -0.37, -0.43, -0.46 and -0.56 $|e|$ for B3LYP, CAM-B3LYP, wB97X and MP2 levels respectively. This increased charge separation is reflected in the values of the permanent dipole moments reported in Table 1.

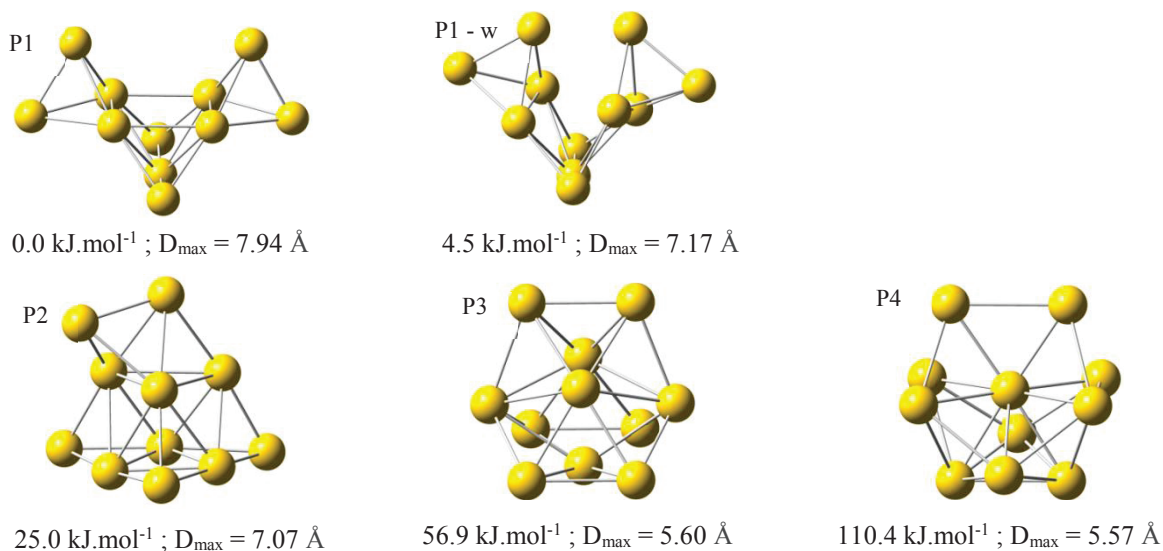


Fig. 3: Conformations of 3+ clusters obtained with CAM-B3LYP (P1 to P4) in vacuum. P1-w is the solvated P1 conformer computed at the PCM level.

Gold clusters are often obtained as cations, especially trications⁵⁵⁻⁵⁷, so we have investigated also the geometries of several Au₁₁³⁺ clusters. The equilibrium geometry of Au₁₁³⁺ was found to be 3D for all the DFT functionals used in this work, as well as at the MP2 level. It was not possible to obtain a stable

2D conformer. Indeed, electrons in a positively charged cluster are more tightly bound to the nuclei, which is expected to favour the 3D geometries.⁵² The most stable conformer at the CAM-B3LYP level, P1, is similar to the neutral N4 with the 2 exo atoms exhibiting large positive charges (+0.6 |e|). It can be noticed that even with the 3+ charges, the most coordinated atoms are almost neutral (see Fig. 2). The solvated conformer, P1-w, is slightly more compact (D_{\max} reduced by 0.8 Å, see Fig. 3). The next lowest in energy conformer P2 has a geometry similar to P1 and can also be described as a Au₁₀ tetrahedron with one exo atom. The P3 geometry is a rather compact cage pyramid-like structure of D_{3h} symmetry. The C_{2v} geometry of P4 is similar to that of P3 but with one central atom.

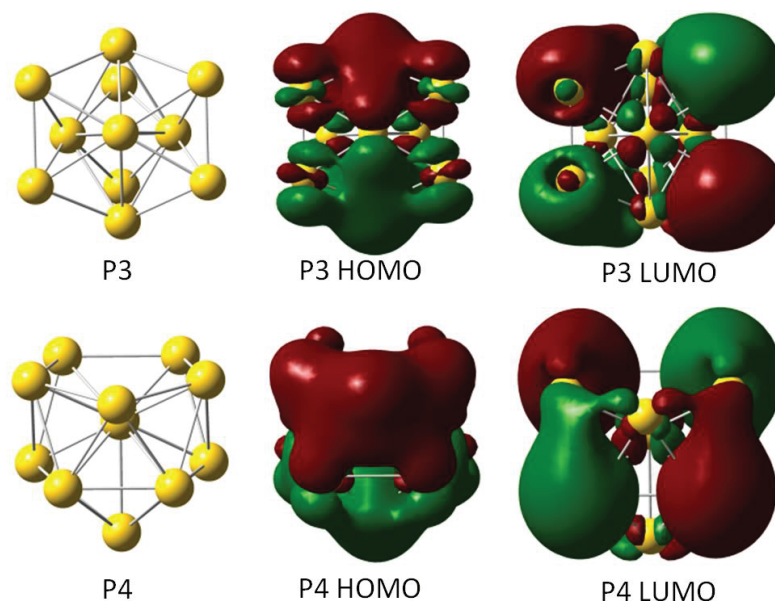


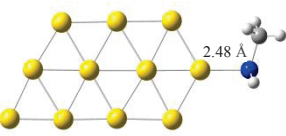
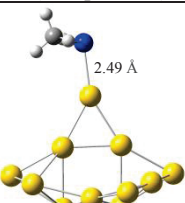
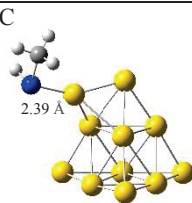
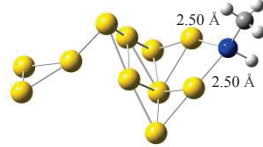
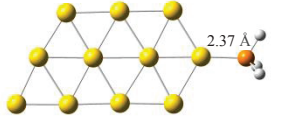
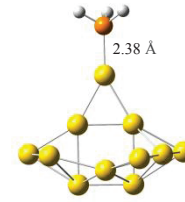
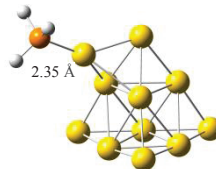
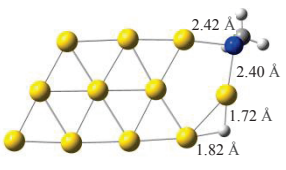
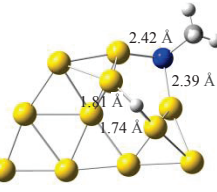
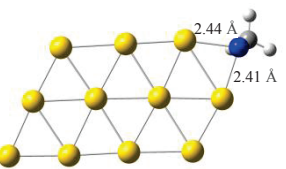
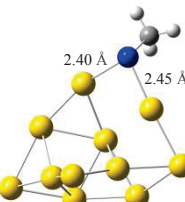
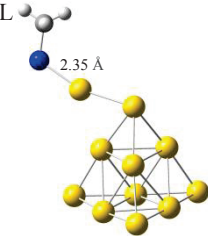
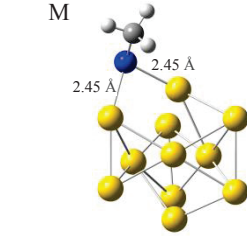
Fig 4: Frontier orbitals of the P3 and P4 conformers of Au₁₁³⁺, that obeys the spherical aufbau rule of the super-atom model.

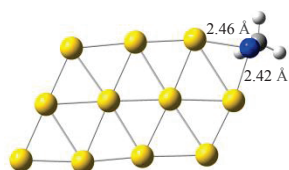
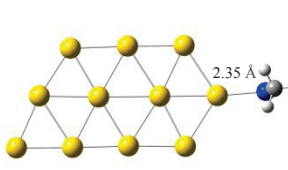
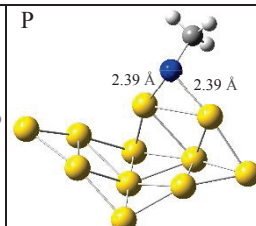
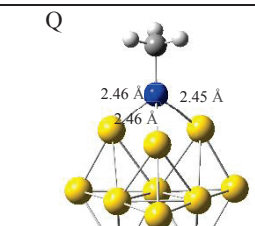
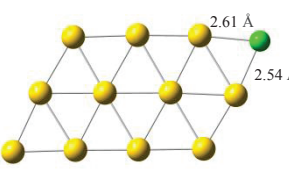
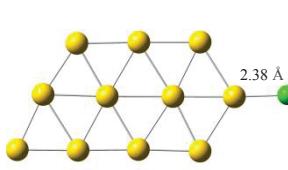
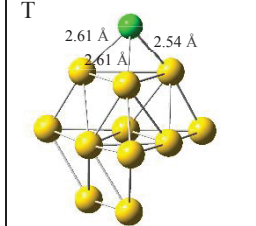
For both neutral and cationic clusters the highest energy occupied orbitals, as well as the lowest energy virtual orbitals, are mainly built from the mixing of s-type gold atomic orbitals with d-type orbitals. These orbitals are “cluster orbitals” significantly delocalized over several atoms of the cluster. In contrast, the orbitals with major contributions from the d-type AOs are lower in energy and more localized around each gold atom. To illustrate this point we show the density of state (DOS) of the Au₁₁³⁺ cluster P3 in Fig. 6, together with the iso-surfaces of the two qualitatively different sets of orbitals. The Au₁₁³⁺ cluster is expected to be particularly stable because it possesses 8 valence electrons which corresponds to a closed shell in the aufbau filling of the super atom model.⁴¹ This model is based on the hypothesis that the geometry of the cluster is spherical enough for a hydrogenic model to be valid, with a spherical potential supporting delocalized hydrogenic super atom orbitals (SAO). P1 and P2 do not exhibit a “quasi spherical geometry” while P3 (D_{3h}) and P4 (C_{2v}) do. Their last three occupied orbitals present an evident overall p character in agreement with the SAO model. As expected for closed shell species, ΔE_{HL} is much broader for the 3+ cation, between 6.1 and 6.9 eV using wB97X. Solvation of the 3+ species reduces the energy differences between the conformers. The P2 conformer becomes quasi isoenergetic with P1. The PCM model of solvation does not substantially influence the gaps and the electronic structure described above.

2. Characteristics of one ligand binding

In view of the importance of including long range corrections for the bare cluster, all calculations reported for ligand binding were performed with the CAM-B3LYP functional unless stated otherwise. The adsorption of one methylthiol (CH₃SH), methylthiolate (CH₃S⁻), methylthiyl radical (CH₃S[•]), Chlorine (Cl), chloride (Cl⁻) and phosphine (PH₃) was systematically investigated on both planar and 3D Au₁₁ clusters. The results are reported in Table 2.

Table 2: Conformations and binding free energies (kJ mol⁻¹), $\Delta G_b = \Delta G_{\text{complex}} - \Delta G_{\text{ligand}} - \Delta G_{\text{Au}_{11}}$ related to the adsorption of one ligand on the 2D and 3D conformers of the neutral Au₁₁ cluster and of the Au₁₁³⁺ cation (for the calculated $\Delta G_{\text{complex}}$, N1 has been taken as the relaxed cluster for the first column and N5 for the second. Since different starting geometries have been used to obtain those different binding patterns, the ΔG_b for the third column has been calculated using P1 as relaxed cluster). L-Au bond lengths in vacuum are indicated in the figure for each cluster and the charge on the metallic gold cluster.

	neutral planar Au ₁₁	neutral 3D Au ₁₁ (except for H)	Au ₁₁ ³⁺	
Thiol H₃C-SH ΔG_b ; charge <i>Vacuum</i> <i>Water</i>	A  -15.0 ; -0.23 e - 5.8 ; -0.27 e	B  -23.8 ; -0.20 e -11.9 ; -0.23 e	C  -184.7 ; 2.54 e -	D  -148.9 k ; 2.60 e -
Phosphine PH₃ ΔG_b ; charge <i>Vacuum</i> <i>Water</i>	E  -43.2 ; -0.26 e -44.5 ; -0.31 e	F  -48.2 ; -0.23 e -40.6 ; -0.28 e	G  -212.2 ; 2.51 e -	
Dissociated Thiol H₃C-S ; H <i>Vacuum</i>	H  -54.9 ; 0.49 e	I  -61.9 ; 0.49 e	-	
Thiyl Radical H₃C-S ΔG_b ; charge <i>Vacuum</i> <i>Water</i>	J  -197.1 ; 0.25 e -188.0 ; 0.31 e	K  -201.2 ; 0.27 e -201.8 ; 0.34 e	L  -98.8 ; 2.83 e -66.9 ; 3.18 e	M  -174.5 ; 2.52 e -

Thiolate $\text{H}_3\text{C-S}^-$	N	O	P	Q
				
ΔG_b ; charge <i>Vacuum</i> <i>Water</i>	-295.2 ; -0.68 e -108.2 ; -0.85 e	-228.7 ; -0.58 e -94.4 ; -0.60 e	-1301.8 ; 2.23 e -146.9 ; 2.31 e	-1316.6 ; 2.09 e -
Chloride Cl^-	R	S	T	
				
ΔG_b ; charge <i>Vacuum</i> <i>Water</i>	-199.3 ; -0.41 e -	-203.4 ; -0.30 e -31.8 ; -0.30 e	-1130.2 ; 2.42 e -50.7 ; 2.60 e	

The binding patterns of the thiol and the phosphine ligands exhibit similar trends whatever the geometry and the charge of the Au₁₁ cluster considered. Thiols and phosphines are weakly adsorbed (see Table 2-A, B, E and F) and their binding does not lead to a significant geometry reorganization of the metallic core except when the ligands are binding to the central gold atom of the planar cluster: we observe a significant out of plane deformation which triggers a transition to a 3D metallic core (Fig. SI 1-A). The deformation energy is of the order of 3 to 8 kJ.mol⁻¹ for both the 2D (N1) and the 3D (N5) neutral Au₁₁ metallic core. The deformation energy of the metallic core needs to be at least compensated by the bonding energy with the ligands to obtain a spontaneous adsorption. The adsorption energy being weak, the computed adsorption energy strongly depends on how accurately the long-range interactions are taken into account. The adsorption free energy of a thiol on a peripheral Au atom of the 2D form (Table 2) is computed to be -15.0 kJ.mol⁻¹ with CAM-B3LYP (the Au-S bond length is 2.48 Å) while only half this value is obtained at the B3LYP level (with a longer Au-S bond equal to 2.58 Å). For both the thiol and phosphine ligand, only the top conformation is observed. All the trends reported for the adsorption of thiols and phosphines with the CAM-B3LYP functional are fully confirmed by the computation at the MP2 level.

Methanethiol is weakly chemisorbed, with a rather long Au-S bond and a charge transfer from the thiol to the metallic core leading to an overall NBO charge of -0.23 |e|. The negative charge is mainly localized on the peripheral Au atoms and almost neutralizes them (Fig. SI 1-B). The computed adsorption energy is even smaller in water (-5.8 kJ.mol⁻¹). The charge transfer to the metallic core remains basically unchanged by solvation and is computed to be -0.27 |e|. The adsorption mode of a thiol on the planar closed shell Au₁₀ is similar to Au₁₁ but is energetically slightly less favorable (Fig. SI 1-C). The same trend is observed when binding a thiol on N5 (Table 2). The binding free energy is stronger, -23.8 kJ.mol⁻¹, but remains weak, with a Au-S bond length of 2.49 Å. ΔG_b decreases to -11.9 kJ.mol⁻¹ in water. Binding a thiol on Au₂₀ is not spontaneous: ΔG_b is slightly positive, equal to 1.5 kJ.mol⁻¹ (Fig. SI 1-D).

Phosphine binds somewhat stronger on the neutral Au₁₁ than thiol with an adsorption free energy of -43.2 kJ.mol⁻¹ in the 2D conformer (N1) and of -48.2 kJ.mol⁻¹ on the 3D N5 one. The respective bond

lengths are 2.37 Å and 2.38 Å. Another proof to the stronger binding of a phosphine is its capacity to bind favorably on top of the pyramidal Au₂₀ (Fig. SI 1-E). Compared to thiols, solvation by water does not significantly decrease the binding energy. The phosphine also behaves as an electron donor. The charge transfer is similar to that computed for thiols and not significantly affected by solvation.

The binding energy of a thiol or a phosphine to Au₁₁³⁺ (P2 conformer) is on the other hand much stronger. The binding free energy is computed to be -184.7 kJ.mol⁻¹ for CH₃SH and -212.2 kJ.mol⁻¹ for PH₃. In this case, the NBO charge on the gold cluster is larger; the positive charge on Au₁₁ is computed to be 2.54 |e| for the thiol binding and 2.51 |e| for phosphine. Since the whole system is a tri cation, the main part of the positive charge remains localized on the metallic core with a positive charge on the ligand about twice that computed for the neutral cluster. A bridge thiol binding pattern has been also obtained for Au₁₁³⁺, yet less stable than the top conformation (Table 2-D). The binding energy of the ligand is large enough to trigger the Au core reorganization from the P3 to P2 conformation. Upon binding of a thiol or a phosphine, the P3 core relaxes to the P2 geometry for which a Au₁₀ tetrahedron is obtained with an additional exo atom binding the ligand, optimizing the number of {111} faces undisturbed.

To provide more understanding on the Au-S bond formation, we next characterize the bonding mode of a radical thiyl and a thiolate. The preferential bonding pattern of a thiyl radical on a neutral Au₁₁ gold cluster is found to be a bridge conformation (Table 2-J and K). We did not obtain a stable top conformation. As expected, the computed adsorption energy is large (the computed binding free energy is of the order of -200 kJ.mol⁻¹ for thiyls). In the case of the atomic chlorine, the binding free energies are larger than those computed for thiyls. The adsorption free energy of Cl on the planar N1 conformer is -262.2 and -284.8 kJ.mol⁻¹ in gas phase and in water respectively, and on N5 -278.1 kJ.mol⁻¹ and -313.9 kJ.mol⁻¹.

The Au-L-Au binding pattern causes a larger geometry distortion of the metallic core than compared to the 'on top' adsorption mode of a thiol. The metallic core can still be considered 2D for Cl binding while with the adsorption of a thiyl, a deviation from a planar geometry of 0.1 Å is observed. The gold core deformation energies with Cl and H₃C-S• are of the order of 15 kJ.mol⁻¹ for the N1 conformer and 30 kJ.mol⁻¹ for N5. It is accompanied by an electron transfer from the metallic core to the ligand with no significant differences between gas phase and water: the metallic core carries a positive partial charge of 0.25-0.30 |e| for thiyls and of 0.5-0.6 |e| for Cl. For the 2D Au₁₀ cluster, the computed binding free energy is smaller than for the 2D Au₁₁ (-117.0 kJ.mol⁻¹, Fig. SI 1-E) which is explained by the fact that the overall complex is a radical in this case. The adsorption of a thiyl on Au₂₀ is a spontaneous process with a free energy stabilization of -54.0 kJ.mol⁻¹ (Fig. SI 1-F), even though it is accompanied by geometry distortion: the binding pattern is also a bridge Au-S-Au and results in a positive metallic core with a partial charge of 0.20 |e|.

The adsorption of a thiyl radical on Au₁₁³⁺ can lead to both an on top and a bridge conformation (Table 2-L and M). The most stable pattern, namely the Au-L-Au, stabilizes the complex by only -174.5 kJ.mol⁻¹ which is slightly less than the computed binding energy for a thiol.

The binding of a thiolate or a chloride anion on Au₁₁ leads to negatively charged complexes with an odd number of electrons. The stable complexes obtained for both the N1 and N5 metallic core geometries exhibits the Au-L-Au bridge (Table 2-N and R) and the on top Au-L bond (Table 2-O and S) binding patterns. In the gas phase the computed adsorption free energy of the thiolate (about -300 kJ.mol⁻¹) is larger than for the thiyl radical, while it is smaller for the chloride ion, (-200 kJ.mol⁻¹) than

for the chlorine radical, see Table 2. Water solvation considerably lowers the binding energies, by about 150 kJ.mol⁻¹ because of the large solvation energy of the isolated thiolate or chloride ions. Chloride ions being better solvated in water than thiolate, the destabilization effect on the adsorption energy of the chloride complex is even more pronounced.

In the case of the thiolate adsorption, the binding leads, in gas phase, to a negative charge on the gold metallic core of -0.50 to -0.70 |e| which means that more than half of the total negative charge is on the metallic core. The deformation of the metallic core can thus be explained by the significant negative charge on the metallic core compared to that induced by a thiyl. In the case of chloride, the charge on the metallic core is smaller, of the order of -0.30 |e|, because of the strong electron attractor character of Cl.

The adsorption of a Cl⁻ or of a thiolate on Au₁₁³⁺ leads to the hollow geometries shown in Table 2-Q and Table 2-T with a significant deformation of the cluster. The three Au-S-Au angles are twice 87.8° and 82.8° in the case of a thiolate. Since it is the adsorption of anions on a trication, the binding energy is very large (-1316.6 kJ.mol⁻¹ for a thiolate and -1130.2 kJ.mol⁻¹ for a chloride). In addition to the hollow binding mode, a stable bridging mode of the thiolate is also observed (Table 2-P) whereas it was not obtained with a chloride anion.

The solvation on charged clusters shows, as expected, a dramatic effect. The binding energy of a thiol and a thiyl radical on trication is reduced by half. The adsorption free energy of a thiolate is decreased from -1301.8 kJ.mol⁻¹ to -146.9 kJ.mol⁻¹, because of the high solvation of both the 3+ cluster and the anion. This effect is even more pronounced for Cl. The adsorption of a chlorine atom on the charged cluster is barely affected by the solvation whereas the chloride adsorption is decreased from -1130.2 kJ.mol⁻¹ to -50.7 kJ.mol⁻¹.

We did not observe the dissociation of the methanethiol upon binding on the metallic core in any of the cases investigated above. When starting from equilibrium geometries, the released binding energy is not large enough to trigger the dissociation of the S-H bond. In order to provide some understanding in the mechanism of the Au-S bond formation, we used in some of the computations a 'dissociated thiol' as a starting geometry, for which the H nucleus is close to the metallic core but not to the S of the thiol. This starting geometry can be rationalized taking into account the proton acceptor character of the Au in the bare cluster. The overall complex is isoelectronic to the thiol-Au₁₁ complex discussed above and remains a radical since CH₃SH is a closed shell species and the metallic core is a radical. The computed stable geometries are shown in Table 2-H and I, which differ by the initial position of the H nucleus, either on top of a Au or in a bridging position. The stabilization free energy of this complex is about four times stronger than that obtained with a stable thiol (the free energy difference between the two complexes is of the order -60 kJ.mol⁻¹ and not significantly affected by solvation). However, it is not taking into account the energetic cost of the thiol dissociation. A Au-S-Au bridge is formed and the charge transfer is now directed from the metallic core to the ligand. Additionally, the NBO model indicates a small charge transfer on the H of -0.22 |e|. The two Au-H bond lengths are 1.72 and 1.82 Å. These patterns indicate that the Au-S-Au bridge is similar to the bonding pattern of a thiyl radical. When the H nucleus is in a bridge position on the 2D Au₁₁, the metallic core is considerably distorted and adopts a 3D geometry. The calculation of the transition state may help to elucidate this question.⁵⁰

We therefore suggest that a thiol is able to form a strong Au-S bond only if it is first activated as thiyl radical or a thiolate. It remains an open question to relate this needed activation with the

experimental conditions of the syntheses: either a heterolytic dissociation mediated by the aqueous solvent (accompanied by a pH change) or homolytic (observation of H₂), that could be assisted with defects on the gold surface, the morphology of the cluster, etc.⁵⁸

Binding one ligand on a neutral cluster does not strongly modify the HL gap, except for radical ligands for which going from an open to a closed shell electronic structure triggers an important opening of the gap (of about 1.5 eV for both radical thiyl and for the chlorine). From an experimental point of view, orbital energies and density of states can be determined by XPS-UPS photoemission spectroscopy^{59,60}. Since thiols can bind the gold cluster in different redox forms we have investigated the characteristics of density of states and of the orbitals of the different complexes for the planar bare cluster. We report in Fig. 7 the DOS associated with the neutral bare cluster (a), the complex with thiol (b), the complex in which the thiol is dissociated (c), the thiolate (d) and the radical species (e), together with iso-surface of the HOMO and other representative orbitals. The sulfur of the thiol (panel b) interacts mainly with the d-band of the gold cluster and the bonding orbitals (shown on the left hand side of panel b) are located at an energy of about -13 eV. In the thiol complex, the HOMO is slightly destabilized with respect to the bare (+0.54 eV) with a contribution of less than 10% of the sulphur atomic orbitals (AO). Both thiol and phosphine do not significantly modify the frontier orbitals which remain those of the bare gold cluster. In the case of the thiolate, the thiyl and the dissociated thiol, beside the interaction with the d-band of the cluster, the p-orbitals of the sulfur mix significantly with the metallic core orbitals near the HL frontier. The changes in the frontier orbital region are significant for the thiyl and thiolate ligands (panels e, d). In the closed shell radical thiyl complex the HOMO is well delocalized on the sulfur (which contributes for 13% to its composition) while for the dissociated thiol (c) and the thiolate (d) the bonding MO are just below the frontier orbital (i.e. HOMO-1, -2, -3). The HOMO of the thiolate complex is mainly the LUMO of the bare Au₁₁. The d-band is destabilized in the anion species, and shifted by about 2 eV toward higher energy. In contrast, the bonding S-C orbitals that have energies around and under -14 eV in the neutral species are shifted to lower energies in the anion while the d-band is shifted to higher energy which indicates that the extra-electron in the anionic complex has an important destabilization effect. For the dissociated thiol on the gold cluster we found that the bonding orbital between gold and hydrogen is located at -15 eV. In left hand side of Fig. 7 we show such orbital for the two different configurations of the bond: while in the Table 2-H case the bonding orbital involved the three atoms S-Au-H, for the Table 2-I conformation it involves only gold and hydrogen (Au-H-Au).

The binding of the different forms of the thiol ligand to the cation 3+ lead to similar effects on the electronic structure as those described above for the neutral complexes (the DOS of the cationic complexes with thiol are reported in Fig. 8). The only major difference arises in the case of the thiol which, when interacting with the cationic Au₁₁, is also contributing to the frontier orbital of the complex as the radical and the anionic ligand.

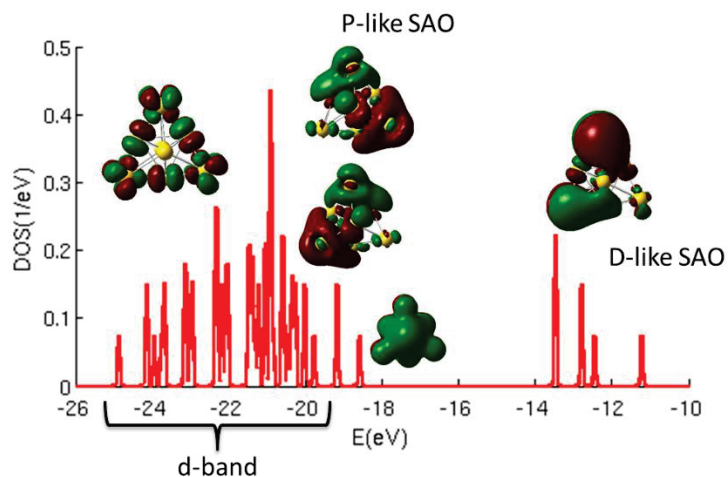


Fig. 6: DOS and representative orbitals of bare 3+ Au₁₁ bare cluster with D_{3h} symmetry

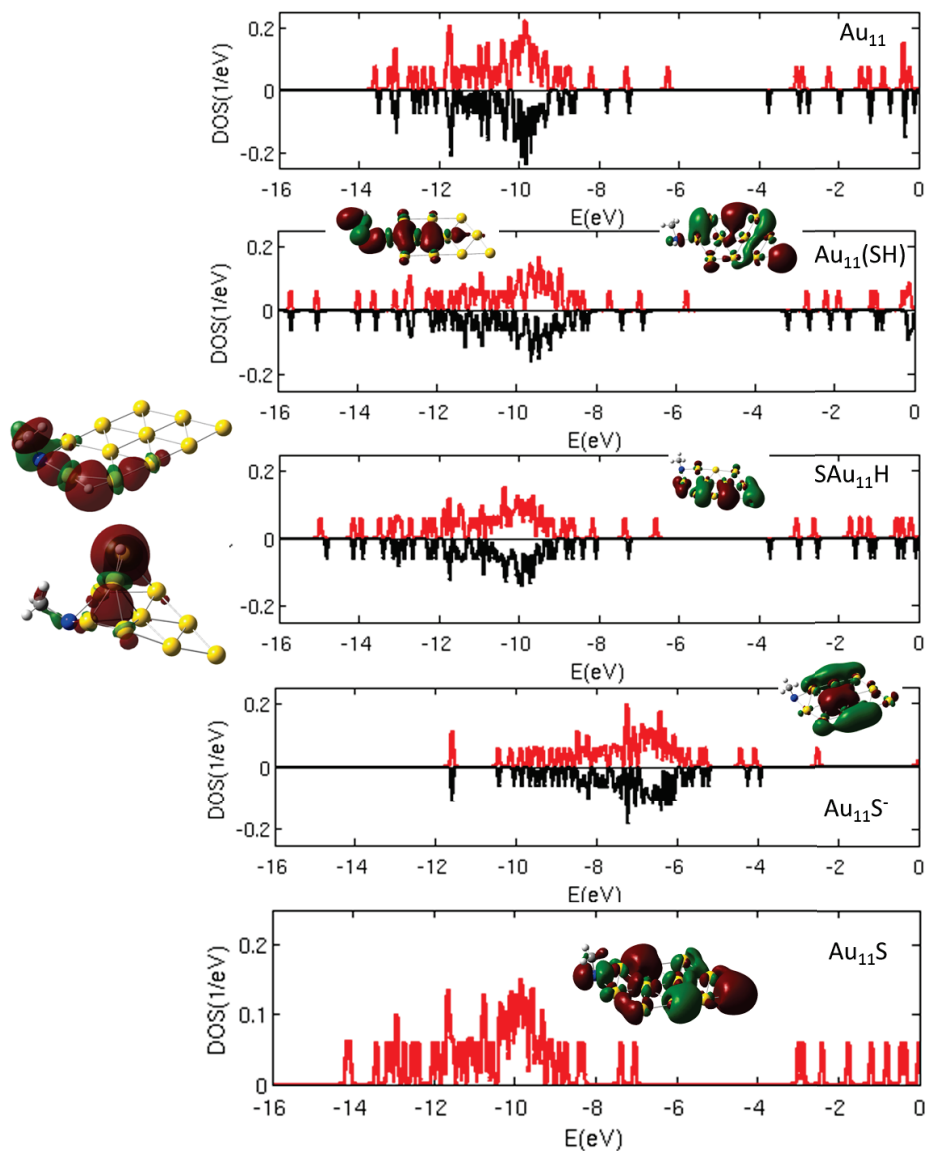


Fig. 7: DOS and representative orbitals of the bare planar cluster and of the open shell complexes with different forms of thiol: the neutral bare cluster (a), the complex with thiol (b), the complex in which the

thiol is dissociated (c), the thiolate (d) and the radical species (e). The HOMOs of each complex are shown in each panel. The bonding orbitals of the thiol and the dissociated thiol are shown on the left hand side.

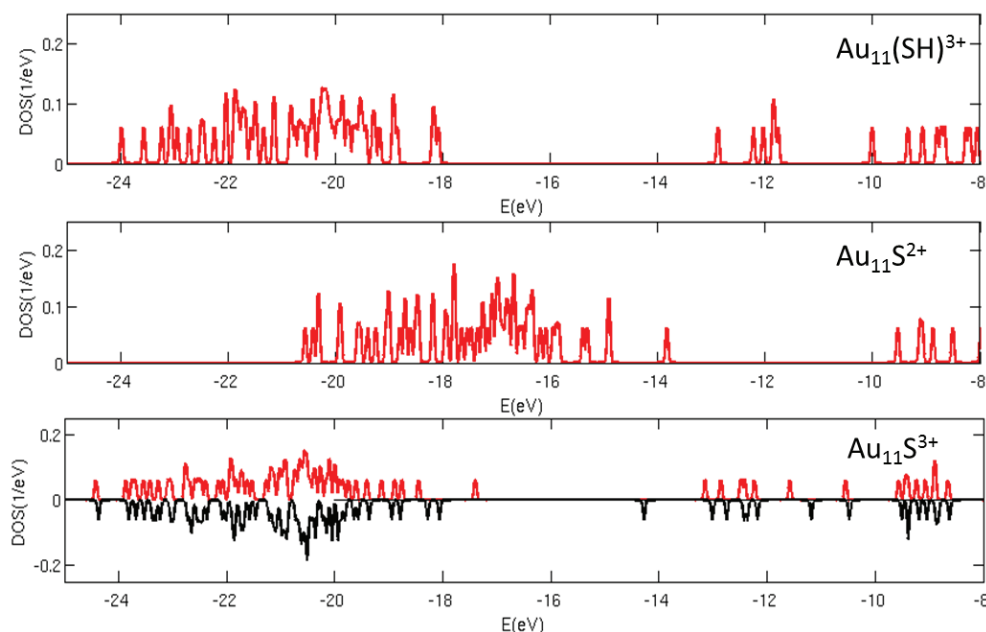


Fig. 8: DOS of the cationic complexes with different forms of the thiol ligand

3. Full ligand coverage

Synthesized clusters and nanoparticles are generally fully covered rather than interacting with only one ligand. Our computational studies indicate that the Au₁₁ can accommodate a maximum of eight ligands. We chose to study the complete coverage of both neutral and 3+ clusters with three sets of ligands: 8 phosphine, 8 thiyl or a combination of 5 phosphine and 3 thiyls. With this last set, the 5/3 ratio is motivated by the fact that a radical thiyl can withdraw around one electron of the metallic core and thus such a covered cluster may lead to the same electron load than Au₁₁³⁺.

In the optimized geometry of the full coverage cluster, the phosphines are found in an ‘on top’ conformation with Au-P lengths (about 2.4 Å) very similar to that observed for a single ligand. The NBO charge analysis shows a charge of about -1.5 |e| on the gold cluster for both the planar and the 3D geometry of the Au₁₁ core. This is in good agreement with the charge transfer of about -0.2 |e| for one phosphine on the cluster, indicating no cooperative effects. The most stable structure (CPN2) as well as energetically lowest conformers are reported in Fig. 9. The metallic core geometries are different from those of the bare clusters. The 2D compact plane CPN1 or CPN4 is distorted to a 3D geometry but we can observe the {111} motif with duplicated atoms. Those clusters are not far from the cluster synthesized and characterized by *Katusaki&al.*⁶¹ The CPN2, 3 and 5 geometries are not presenting clear derivatives of the close packing {111} motif. The arrangement of tetrahedrons sharing faces or edges is reminiscent of the compact packing but the presence of 8 ligands on top positions requires accessible gold atoms in the out sphere of the cluster and consequently promotes more ‘open’ clusters. Consequently, CPN2, CPN1 and CPN4 that fulfill this setup are more stable than the more isotropic CPN3 and CPN5 geometries.

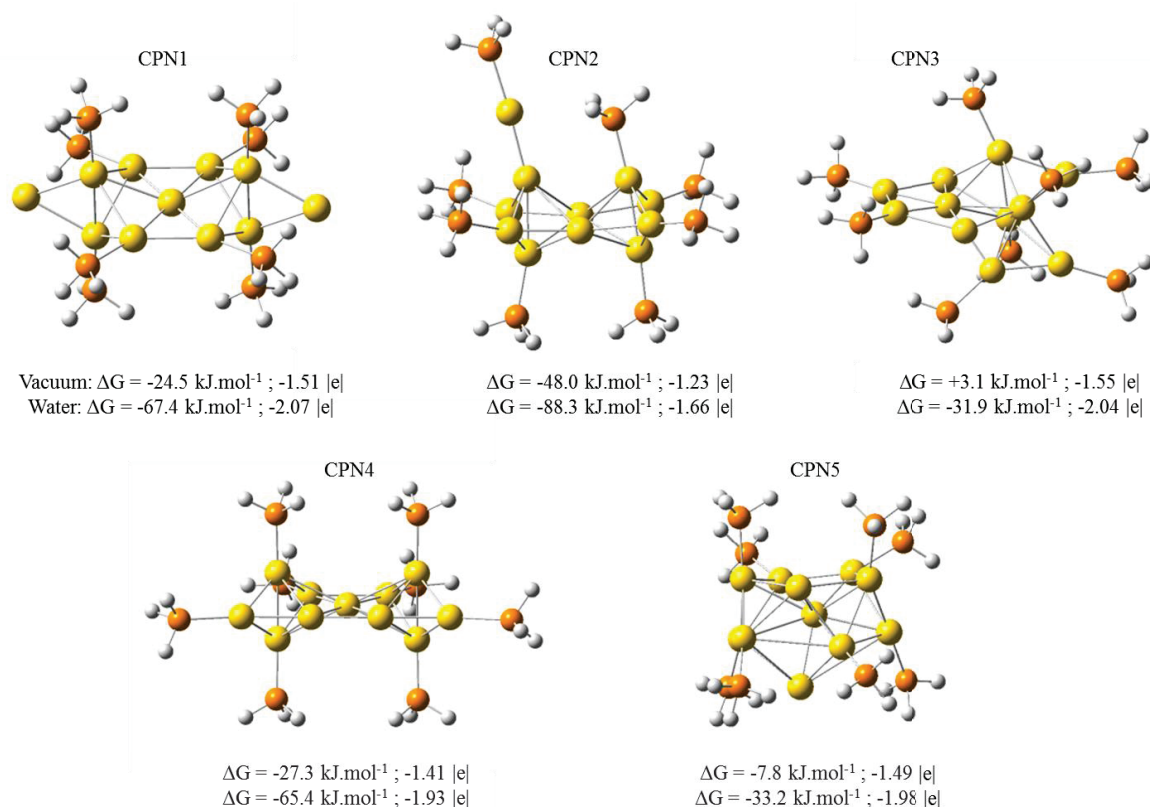


Fig 9: Au₁₁P₈ neutral conformations obtained with the CAM-B3LYP functional. The charge on the metallic core and the stabilization energy are reported in vacuum (first line) and water (second line).

The energetic stabilization resulting from the adsorption of 8 phosphines is much smaller than 8 times that of a phosphine on the planar Au₁₁. This is not surprising since a gold core of only 11 atoms is too small to accommodate this high number of ligands as efficiently as a single one.

Modelling water solvation using the PCM model does not impact noticeably the geometry of the clusters. The CPN2 cluster remains the most stable one, actually more stabilized than the other clusters. The adsorption energy associated to the coverage for CPN3 becomes negative while it was not the case in vacuum. As we observed for one ligand, the charge transfer is more efficient in water and the adsorption of the phosphines is overall stronger.

Due to steric hindrance, the stable structures obtained upon the adsorption of eight phosphines on the trication can only be slightly different from the neutral ones. Indeed CPP1 shown in Fig. 11 is similar to CPN5 and CPP4 and the most stable cluster exhibits a geometry close to that to CPN2. The CPP2 structure is surprisingly less close packed than the other structures and exhibits two 3 atoms rings and only two tetrahedrons sharing a corner. In this structure, the loss in gold core stabilization (the deformation energy of the core is about 80 kJ.mol⁻¹) is balanced by a gain due to a better Au-P binding on more isolated gold atoms. The effect of water solvation in that case is important since the energetic stabilization is 4 times smaller than the one computed in vacuum. The adsorption of a phosphine seems thus destabilized on a positively charged cluster. We could not obtain the cluster Table 2-G in water and this could be explained because of this destabilization. Being electron donor ligands, the eight phosphines are able to carry up to -2.6 |e| charge to almost completely carry the 3+ charge of the whole system. If we compare to the adsorption on P3 of a phosphine where -0.5 |e|

charge is transferred, it corresponds to a smaller charge transfer per phosphine (-0.3 |e|/PH_3) for the full covered clusters.

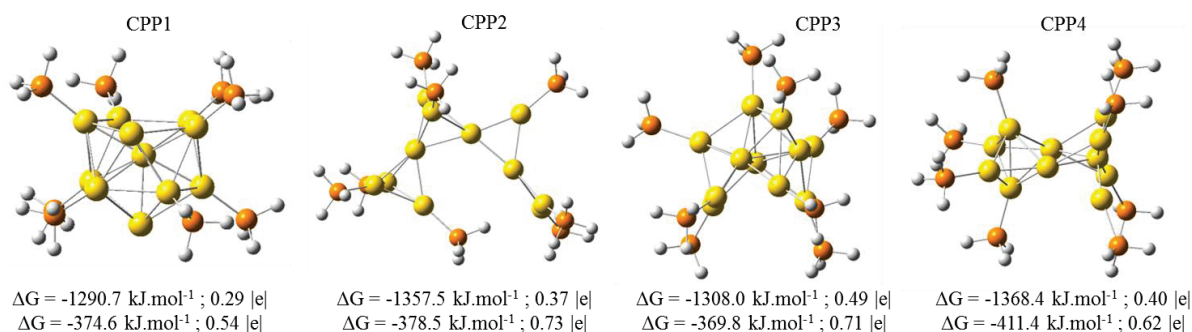


Fig 10: $[Au_{11}P_8]^{3+}$ conformations obtained with the CAM-B3LYP functional. The charge on the metallic core and the stabilization energy are reported in vacuum (first line) and water (second line).

Compared to phosphine, the adsorption of one thiol ligand on Au₁₁ clusters leads to significant core distortion due to the bridging binding mode of that ligand. That is why binding 8 thiols on a gold cluster dramatically modifies the metallic core. In some cases the gold core loses its integrity and fragments: certain gold atoms are separated from the nearest one by distances up to 3.2 Å. In the most stable cluster, CTN3, the gold core is reduced to two tetrahedrons of gold atoms sharing a face and the six remaining gold atoms are localized on two exo rings of alternatively Au and S atoms. In this structure all the thiol radicals are linked in a bridge mode. Such a large distortion is also observed for the other two stable structures where two thiol radicals are adsorbed on top positions and the six others in bridging mode. The obtained structures are in good agreement with the fact that small gold cluster cannot be stabilized by thiols because they interact too strongly with gold atoms. Moreover, the synergic action of two or more thiols is able to isolate a gold atom from the rest of the cluster and may account for the gold atoms mobility on thiol protected nanoparticles.

In CTN3 (Fig. 11), the gold atoms between two bridging thiols are bearing a 0.3 |e| positive charge while the gold core is negatively charged. The geometries of CTN1 and CTN2 can also be described with the staple motifs (Au-S-Au units protecting a pure metallic core).^{62,63} Indeed, CTN1 can be described as a gold core of 8 atoms with 4 atoms in the staple motif, bound with thiols and protecting this core. The solvation, as for the single ligation, slightly decreases the adsorption energy.

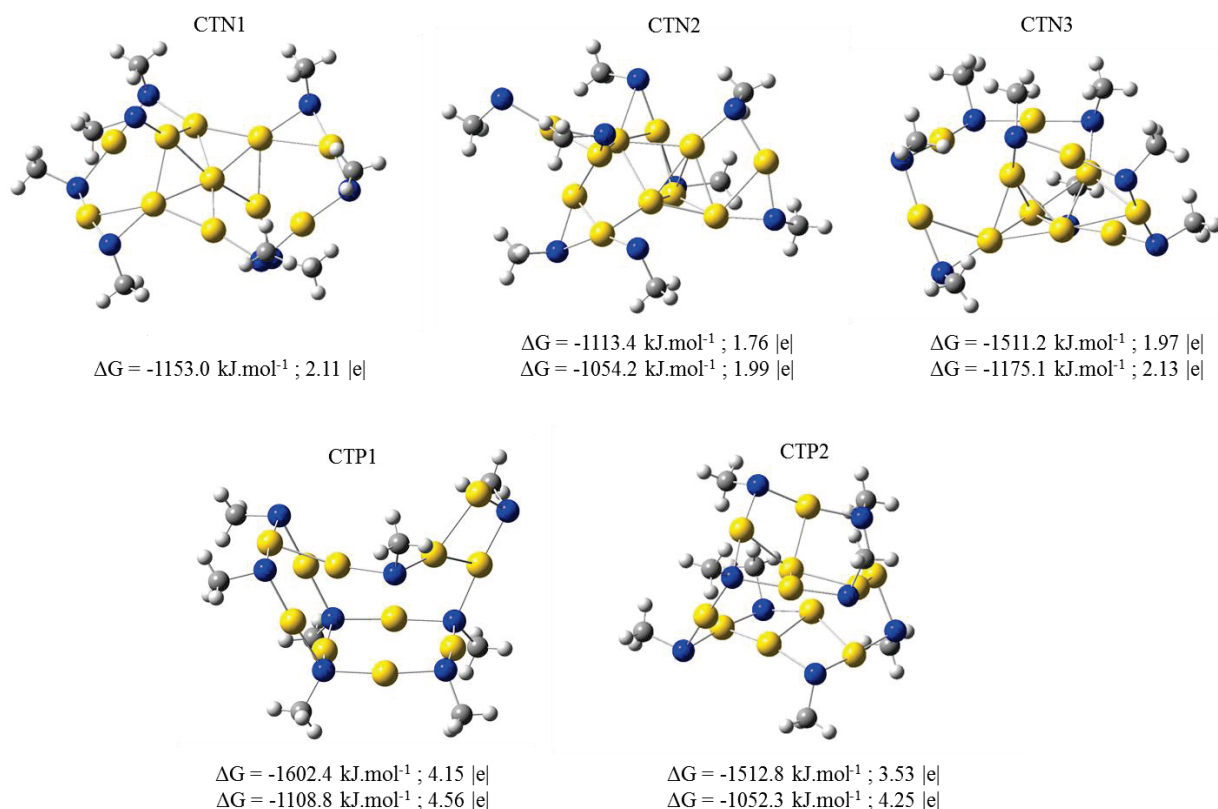


Fig 11: Neutral and trication conformations of Au₁₁T₈ obtained with the CAM-B3LYP functional. The charge on the metallic core and the stabilization energy are reported in vacuum (first line) and water (second line).

The integrity of a close packed trication gold core is also altered by the adsorption of 8 thiyls. All the ligands are in a bridging mode in the two stable structures reported in figure 9 and are separating the gold atoms in two or more subunits. The calculation of the total net charge carried by gold atoms with the NBO model gives 3.5-4 $|e|$ charge: even with the three plus charge, the radical thiyls still exhibit an electroacceptor behavior. In this case, the adsorption of the thiyl radicals is about the same than what we obtained on the planar Au₁₁ cluster (of the order of 200 kJ.mol⁻¹) but it was at the cost of the cluster cohesion.

The complete study of the potential energy surface corresponding to the combined adsorption of two types of ligands on Au₁₁ is impossible and we only report on the stable structures obtained according to the following procedure. In order to mimic a ligand exchange on a Au₁₁ cluster initially fully covered with phosphines we have replaced three of them by thiyls with an on top bridging mode. The choice of three out of eight ligands on five different structures of Au₁₁ fully covered with phosphine still gives hundreds possibilities among which we have selected a few ones that may help us to draw some trends. We first look at three systems where the gold atoms carrying the thiyls are reasonably separated one from another. We observe consequently that, in the relaxed systems, the thiyl ligands remain in an on top position instead of evolving to a bridging pattern. This is due to the fact that the gold atoms are either in a stabilized gold neighborhood or because of the neighbors are already bound to a phosphine. Moreover the breakdown of at least one part of the gold core is not observed perhaps because the thiyls ligands are not close enough to act synergetically or because they are not numerous enough around the cluster.

When binding 3 thiols and 5 phosphines, we obtained geometries close to those described on trication clusters (the CMN1 core is close to P4, CMN3 to CPP4, see Fig. 12). It is not surprising if we consider that each thiol can localize one electron and then the electronic structure of the metallic core is not very different than a Au₁₁³⁺. The most stable complex is CMN3 and exhibits the same core geometry as that of the Au₁₁³⁺ core in the most stable complex with 8 phosphines CPP4. The energetic stabilization is reduced compared of what we could expect. Indeed, we obtained a binding energy of about -500 kJ.mol⁻¹ for the covered clusters while we expect about -800 kJ.mol⁻¹ on the basis of the computed adsorption energies of single ligands (5*40+3*200 kJ.mol⁻¹ for the adsorption of a single ligand). Yet, if we look at the NBO charge, we find only a small partial charge on the metallic core. From the analysis of single ligand effects discussed above, a phosphine gives -0.3 |e| to the metallic core and a thiyl radical takes 0.25 |e|, so we could expect about -0.75 |e-| on the metallic core. In addition, instead of about -0.25 |e| on the thiyl radical (as we obtained too for the full covered clusters with thiyls), we have -0.45 |e|. It therefore seems that, in the presence of phosphines, the thiyl molecules are more efficient electro acceptor. This shows a possibly cooperative effect of the two natures of ligands.

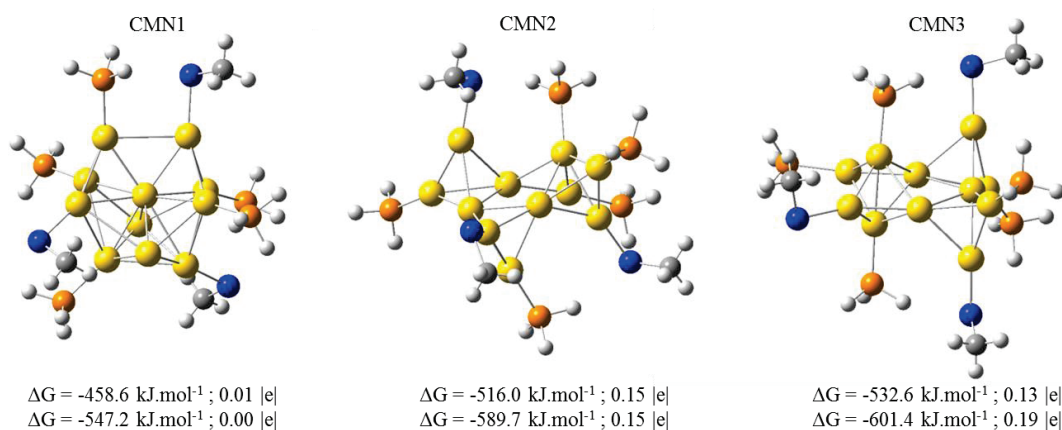


Fig 12: Neutral Au₁₁P₅TR₃ conformations obtained with the CAM-B3LYP functional. The charge on the metallic core and the stabilization energy are reported in vacuum (first line) and water (second line).

With the 5/3 ligand coverage, we could not obtain a spatial separation between the area covered by the thiyls and a separated one covered with phosphines, leading to a 'Janus' cluster. Such a separation could be obtained with the 4/4 coverage, with 4 thiyls on a side and 4 phosphines on another for which we obtained the stable JN1 complex. Once again, the charge on the metallic core is close to zero, some thiyl radicals showing a more efficient electro-attractor effect. The electrostatic potential ESP surface (Fig. 13) provides interesting insights, showing that the excess of negative charge in red is located to the thiyls radical side and the excess positive charge (blue) on the phosphines side. Another element indicative of the charge separation induced by the spatial segregation of the ligands is the direction of the dipolar moment indicated in Fig. 13. We can then expect a push-pull effect on a Janus cluster that could be evidenced with experimental technics.

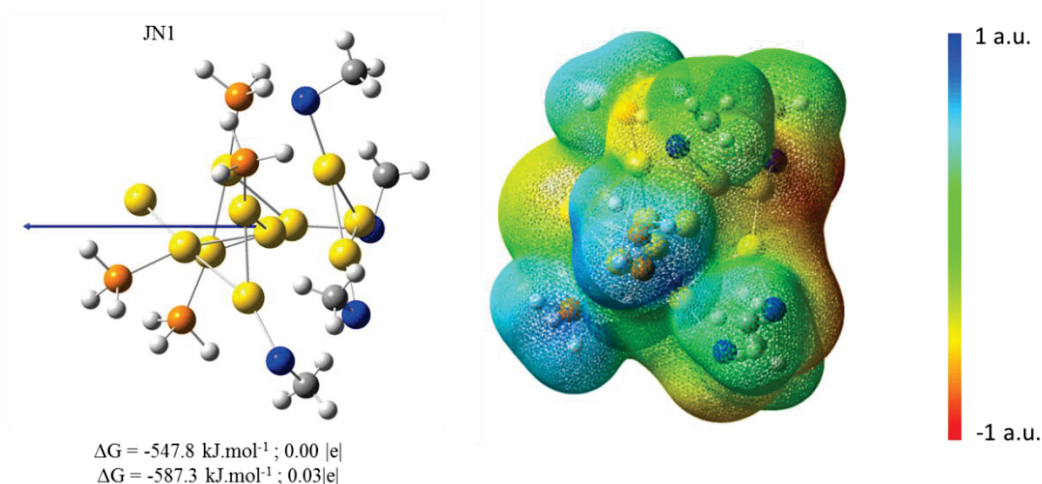


Fig 13: JN1 conformation with the direction of the dipolar moment indicated (blue arrow) and the associated ESP surface

Another interesting effect for the Janus cluster is its UV spectrum (see Fig. 14). We compared the calculated UV spectra and another cluster with mixed phosphines and radical thiyls. For the Janus particle, the maximum band peak is shifted of 200 nm. The oscillator strength is about three times smaller than for the mix cluster. This could be accounted for the cooperative effect of ligands. The same calculations have been run on CMN1 and CMN3 without noticeable differences on the UV spectra.

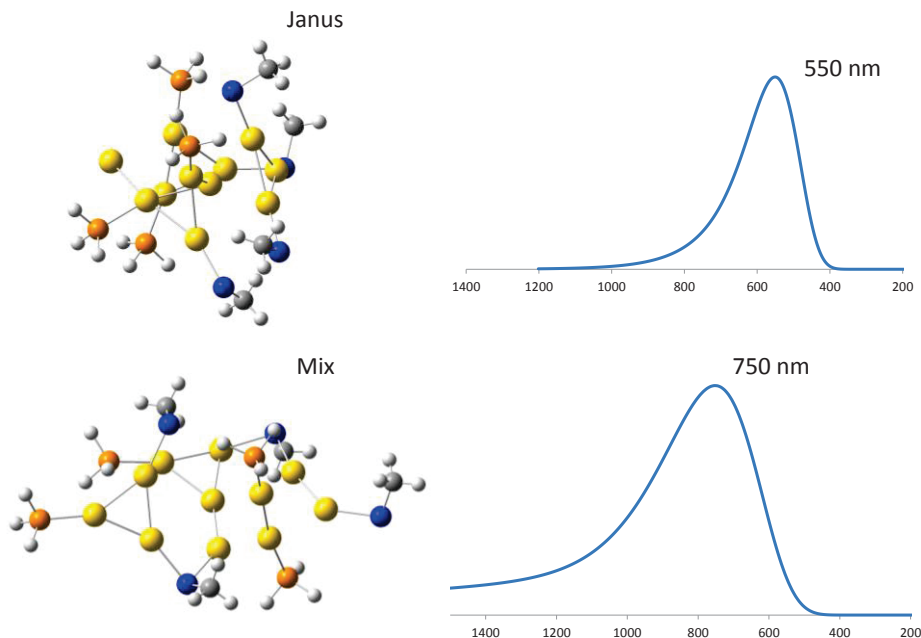


Fig 14: UV spectra calculated for the Janus cluster compared to another cluster without a specific ligands organization (from 6 vertical singlets excited states).

5. Concluding remarks

Bare small gold clusters are unstable and often passivated by a full coverage of ligands. Targeted cluster properties can be achieved through the tailoring of ligand shell by using different ligands and/or by controlling their spatial organization. It is therefore of interest to study cooperative effects between different kinds of ligands. Based on our systematic analysis of the adsorption of single ligands with different binding strength and charge transfer properties on the different conformers of the neutral bare Au₁₁ cluster, we showed that indeed such cooperative effects can be understood and predicted.

The binding of a single ligand does not significantly impact on the geometry of the Au₁₁ metallic core except in the case of the trication, Au₁₁³⁺. However, upon binding of one ligand, the planar geometry is distorted and evolves to a 3D geometry. The nature of the ligand and the solvation effects can reverse the stability order of the different conformers of the bare cluster. Phosphines and thiols are weakly adsorbed on the neutral Au₁₁ cluster and we do not observe significant solvation effects by water. However, solvation effects on the computed binding energies are very important for the negatively charged ligands, thiolates and chloride, which behaves in a similar way. In the gas phase, their binding energies and binding patterns are similar to those of the radical chlorine and thyl. The binding of the ligands is accompanied by a charge transfer from the ligand to the metallic core in the case of phosphine and thiols and in the opposite direction for thyls, chlorine, thiolate and chloride. Different full coverage ligand shells were investigated: phosphines, thyls, and a mixture 5/3 and 4/4 of weakly bound phosphines and strongly bound thyls. In the case of mixed coverage, there is no cooperative effect on the binding energies. On the other hand, we compute a cooperative effect for the charge transfer between the ligands shell and the metallic core which is not given by the sum of the effect computed at the level of single ligand binding. A 'Janus' spatial organization of the mixed ligand shell for which ligands of the same chemical nature are segregated enhances the charge separation with the phosphine ligand shell being positive and the thyl side being negative, which leads to a large permanent dipole moment.

Our study also shed light on the still debated issue of the mechanism of thiols species adsorption. We systematically investigated the three species, thiol, thyls and thiolates which lead to neutral radical, close shell specie and radical anion. We here show that the three species could be distinguished on the basis of the characteristics of their density of states by XUPS spectroscopy.

Supplementary Information

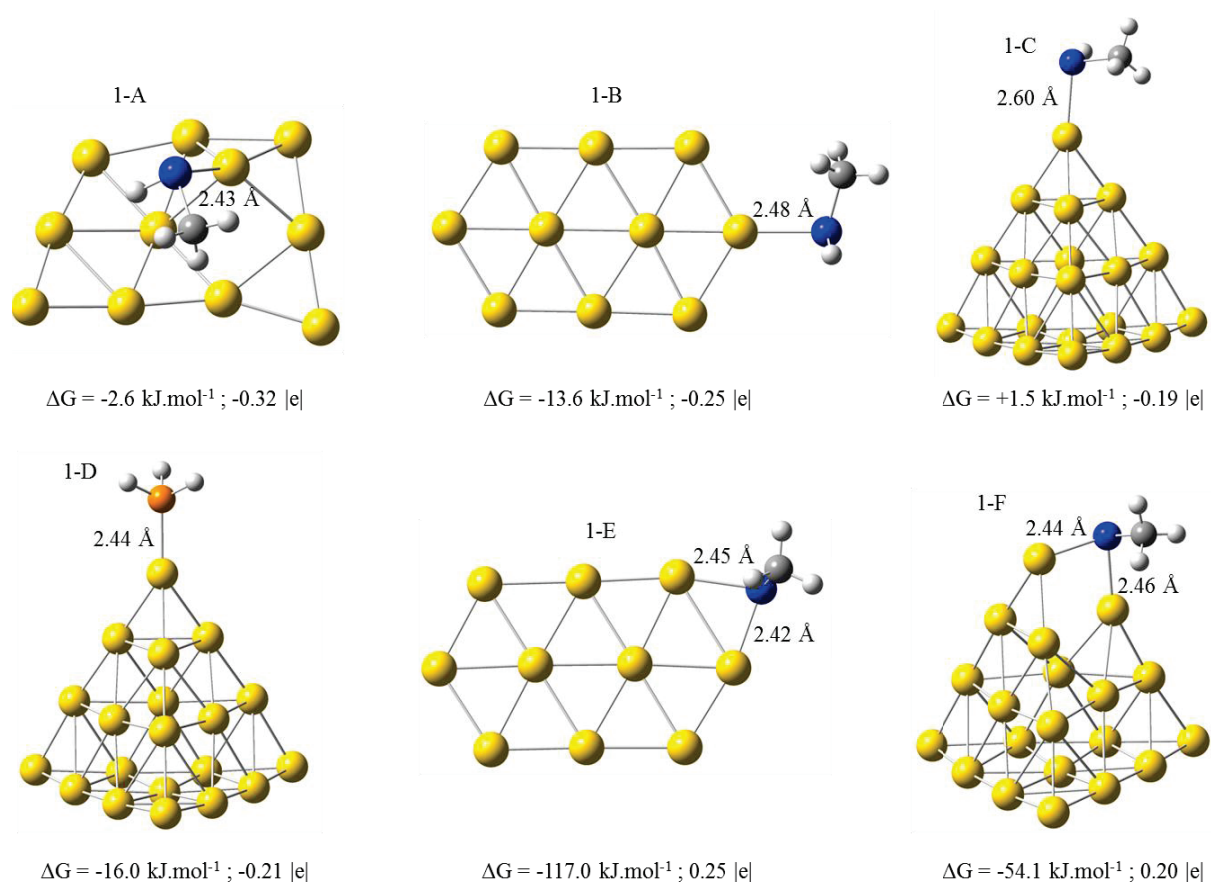


Fig SI 1: Conformations of discussed clusters with Au-L bond lengths, adsorption free energy and the NBO charge on the gold core

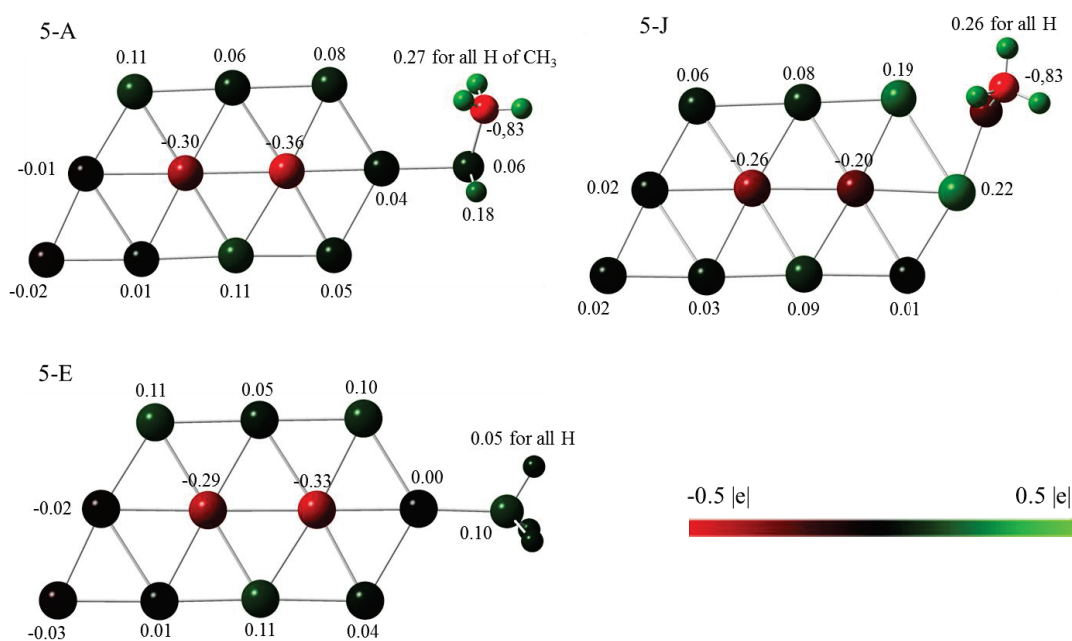


Fig SI 2: NBO charges on N1 for neutral complexes with a single bound ligand

REFERENCES

- Huang, T. & Murray, R. W. Visible Luminescence of Water-Soluble Monolayer-Protected Gold Clusters. *J. Phys. Chem. B* **105**, 12498–12502 (2001).
- Link, S., Beeby, A., FitzGerald, S., El-Sayed, M. A., Schaaff, T. G. & Whetten, R. L. Visible to Infrared Luminescence from a 28-Atom Gold Cluster. *J. Phys. Chem. B* **106**, 3410–3415 (2002).
- Schaeffer, N., Tan, B., Dickinson, C., Rosseinski, M. J., Laromaine, A. *et al.* Fluorescent or not? Size-dependent fluorescence switching for polymer-stabilized gold clusters in the 1.1–1.7 nm size range. *Chem. Commun.*, 3986–3988 (2008).
- Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* **36**, 153–166 (1997).
- Hashmi, A. S. K. & Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7896–7936 (2006).
- Gao, Y., Shao, N., Pei, Y., Chen, Z. & Zeng, X. C. Catalytic Activities of Subnanometer Gold clusters (Au₁₆₋₁₈, Au₂₀ and Au₂₇₋₃₅) for CO oxidation. *ACS Nano* **5**, 7818–7829 (2011).
- Lechtman, E., Chattopadhyay, N., Cai, Z., Mashouf, S., Reilly, R. & Pignol, J. P. *et al.* Implications on clinical scenario of gold nanoparticle radiosensitization in regards to photon energy, nanoparticle size, concentration and location. *Phys. Med. Biol.* **56**, 4631–4647 (2011).
- Dreaden, E., Alkilany, A., Huang, X., Murphy, C. J. & El-Sayed, M. The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740–2779 (2012).
- Pan, Y., Leifert, A., Ruau, D., Neuss, S., Bornemann, J. *et al.* Gold Nanoparticles of Diameter 1.4 nm Trigger Necrosis by Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. *Small* **18**, 2067–2076 (2009).
- Haruta, M. & Daté, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A* **222**, 427–437 (2001).
- Pettibone, J. M. & Hudgens, J. W. Gold Cluster Formation with Phosphine Ligands : Etching as a Size-Selective Synthetic Pathway for Small Clusters ? *ACS Nano* **5**, 2989–3002 (2011).
- Furche, F. *et al.* The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations of ion mobility measurements and density functional calculations. *Journal of Chemical Physics* **117**, 6982 (2002).
- Boronat, M., Concepcion, P. & Corma, A. Unravelling the Nature of Gold Surface Sites by Combining IR Spectroscopy and DFT Calculations . Implications in Catalysis. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16772–16784 (2009).
- Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F. G., Lyon, J. T. *et al.* Structures of Neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase. *Science* **321**, 674 (2008).
- Redel, E., Walter, M., Thomann, R., Vollmer, C., Hussein, L. *et al.* Synthesis, Stabilization, Functionalization and, DFT Calculations of Gold Nanoparticles in Fluorous Phases (PTFE and Ionic Liquids). *Chem. Eur. J.* **15**, 10047–10059 (2009).
- Xiao, L., Tollberg, B., Hu, X. & Wang, L. Structural study of gold clusters. *The Journal of Chemical Physics* **124**, 114309 (2006).
- Pyykkö, P. Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412–4456 (2004).
- Han, Y.-K. Structure of Au₈: planar or nonplanar? *The Journal of chemical physics* **124**, 024316 (2006).
- Xiao, L. & Wang, L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin–orbit coupling effect. *Chemical Physics Letters* **392**, 452–455 (2004).
- Häkkinen, H., Moseler, M. & Landman, U. Bonding in Cu, Ag and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends, and Surprises. *Physical Review Letters* **89**, 033401 (2002).
- Schwerdtfeger, P., Dolg, M., Scharwz, W. H. E., Bowmaker, G. A. & Boyd, P. D. W Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. *J. Chem. Phys.* **91**, 1762 (1989).
- Pyykko, E. & Angles, B. B. Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **88**, 563–594 (1988).
- Li, J., Li, X., Zhai, H.-J. & Wang, L.-S. Au₂₀: a tetrahedral cluster. *Science* **299**, 864–7 (2003).
- Gruene, P., Rayner, D. M., Redlich, B., van der Meer, A. F. G., Lyon, J. T. *et al.* Structures of Neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase. *Science* **321**, 674 (2008).
- Kryachko, E. S. & Remacle, F. The Magic Gold Cluster Au₂₀. **107**, 2922–2934 (2007).
- Iwasa, T. & Nobusada, K. Theoretical Investigation of Optimized Structures of Thiolated Gold Cluster [Au₂₅(SCH₃)₁₈]⁺. *J. Phys. Chem. C* **111**, 45–49 (2007).
- Jupally, V. R., Kota, R., Van Dornshuld, E., Mattern, D. L., Tschumper, G. S. *et al.* Interstaple dithiol cross-linking in Au₂₅(SR)₁₈ nanomolecules: a combined mass spectrometric and computational study. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20258–66 (2011).
- Reimers, J. R., Wang, Y., Cankurtaran, B. O. & Ford, M. J. Chemical Analysis of the Superaatom Model for Sulfur-Stabilized Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8378–8384 (2010).
- Schmid, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1909–30 (2008).
- Periyasamy, G., Durgun, E., Raty, J. & Remacle, F. DFT Studies of Solvation Effects on the Nanosize Bare, Thiolated and Redox Active Ligated Au₅₅ Cluster. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15941–15950 (2010).

31. Gao, W., Chen, X. F., Li, J. C. & Jiang, Q. Is Au₅₅ or Au₃₈ Cluster a Threshold Catalyst for Styrene Epoxidation ? *J. Phys. Chem. C* **114**, 1148–1153 (2010).
32. Gao, Y., Shao, N. & Zeng, X. C. Ab Initio Study of Thiolate-Protected. *ACS Nano* **2**, 1497–1503 (2008).
33. Han, Y., Kim, H., Jung, J. & Choi, Y. C. Understanding the Magic Nature of Ligand-Protected Gold Nanoparticle Au₁₀₂(MBA)₄₄. *J. Phys. Chem. C* **114**, 7548–7552 (2010).
34. Häkkinen, H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature chemistry* **4**, 443–55 (2012).
35. Lopez-acevedo, O., Akola, J., Whetten, R. L., Grönbeck, H. & Häkkinen, H. Structure and Bonding in the Ubiquitous Icosahedral Metallic Gold Cluster Au₁₄₄(SR)₆₀. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5035–5038 (2009).
36. Qian, H. & Jin, R. Ambient Synthesis of Au 144 (SR)₆₀ Nanoclusters in Methanol. *Chem. Matter.* **23**, 2209–2217 (2011).
37. Qian, H. & Jin, R. Controlling nanoparticles with atomic precision: the case of Au₁₄₄(SCH₂CH₂Ph)₆₀. *Nano Letters* **9**, 4083–7 (2009).
38. Nimmala, P. R., Yoon, B., Whetten, R. L., Landman, U. & Dass, A. Au₆₇(SR)₃₅ Nanomolecules: Characteristic Size-Specific Optical, Electrochemical, Structural Properties and First-Principles Theoretical Analysis. *J. Phys. Chem. A* **117**, (2013).
39. Qian, H., Zhu, Y. & Jin, R. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. *PNAS* **109**, 696–700 (2012).
40. Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J. & El-Sayed, M. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society reviews* **41**, 2740–79 (2012).
41. Walter, M., Akola, J., Lopez-Acevedo, O., Jadzinsky, P. D., Calero, G. *et al.* A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *PNAS* **105**, 9157–9162 (2008).
42. Li, J., Li, X., Zhai, H. & Wang, L. Au₂₀: A Tetrahedral Cluster. *Science* **299**, 864 (2003).
43. Rzeźnicka, I. I., Lee, J., Maksymovych, P. & Yates, J. T. Nondissociative chemisorption of short chain alkanethiols on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **109**, 15992–6 (2005).
44. Askerka, M., Pichugina, D., Kuz'menko, N. & Shestakov, A. Theoretical Prediction of S – H Bond Rupture in Methanethiol upon Interaction with Gold. *J. Phys. Chem. A* **116**, 7686–7693 (2012).
45. Ma, F. & Lennox, R. B. Potential-Assisted Deposition of Alkanethiols on Au: Controlled Preparation of Single- and Mixed-Component SAMs. *Langmuir* **16**, 6188–6190 (2000).
46. Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D. & Parrinello, M. Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters : Adsorption structures and energetics *J. Chem. Phys.* **115**, 4776 (2001).
47. Hasan, M., Bethell, D. & Brust, M. The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold : ¹H NMR Spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1132–1133 (2002).
48. Badia, A., Cuccia, L., Demers, L., Morin, F. & Lennox, R. B. Structure and Dynamics in Alkanethiolate Monolayers Self-Assembled on Gold Nanoparticles: a DSC, FT-IR and Deuterium NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2682–2692 (1997).
49. Ionita, P., Volkov, A., Jeschke, G. & Chechik, V. Lateral Diffusion of Thiol Ligands on the Surface of Au Nanoparticles: An Electron Paramagnetic Resonance Study. *Anal. Chem.* **80**, 95–106 (2008).
50. Jayanthi, N., Cruz, J. & Pandiyan, T. DFT studies on the phenol and thiophenol interaction on an undecagold cluster surface. *Chem. Phys. Letters* **455**, 64–71 (2008).
51. Xiao, L. & Wang, L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin–orbit coupling effect. *Chem. Phys. Letters* **392**, 452–455 (2004).
52. Remacle, F. & Kryachko, E. S. Structure and energetics of two- and three-dimensional neutral, cationic and anionic gold clusters Au_{5< n < 9}. *J. Chem. Phys.* **122**, 044304 (2005).
53. Olson, R. M., Varganov, S., Gordon, M. S., Metiu, H., Chretien S. *et al.* Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in Small Gold Clusters ? *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1049–1052 (2005).
54. Koppen, J. V., Hapka, M., Szcześniak, M. M. & Chałasiński, G. Optical absorption spectra of gold clusters Au(n) (n = 4, 6, 8, 12, 20) from long-range corrected functionals with optimal tuning. *J. Chem. Phys.* **37**, 114302 (2012).
55. Bertino, M. F., Sun, Z., Zhang, R. & Wang, L. Facile Syntheses of Monodisperse Ultrasmall Au Clusters. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21416–21418 (2006).
56. Heer, W. A. De The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
57. Yanagimoto, Y., Negishi, Y., Fujihara, H. & Tsukuda, T. Chiroptical Activity of BINAP-Stabilized Undecagold Clusters. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11611–11614 (2006).
58. Matthiesen, J. E., Jose, D., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Loss of Hydrogen upon Exposure of Thiol to Gold Clusters at Low Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9376 (2012).
59. Berry, S. D. A *revoir* **38**, (1988).
60. Boyen, H.-G., Herzog, T., Kästle, G., Weigl, F., Ziemann, P. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study on gold nanoparticles supported on diamond. *Phys. Rev. B* **65**, 075412 (2002).

61. Katsuaki, S., Shichibu, Y., Kamei, Y. & Konishi, K. Unique core+two structure and optical property of a dodeca-ligated undecagold cluster : critical contribution of the exo gold atoms to the electronic structure. *Chem. Commun.* **48**, 7559–7561 (2012).
 62. Rojas-cervellera, V., Giralt, E. & Rovira, C. Staple Motifs , Initial Steps in the Formation of Thiolate-Protected Gold Nanoparticles : How Do They Form ? *Inorg. Chem.* **51**, 11422 (2012).
 63. Jiang, D., Tiago, M. L., Luo, W. & Dai, S. The “ Staple ” Motif: A Key to Stability of Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2777–2779 (2008).
-

2.2. Résumé et compléments

Ce travail a permis d'apporter de nombreux éléments de réponse aux questions que nous nous étions posées dans l'introduction de ce chapitre. Pour ce qui est de la taille et de la géométrie du cluster Au₁₁, l'étude comparative des résultats obtenus en DFT avec les fonctionnelles corrigées pour les interactions à longue portée avec les calculs MP2 ont montré que le conformère le plus stable était 3D. Il est surprenant que le plan compact {111} soit aussi apparent dans les géométries des clusters que nous exposons, y compris pour les clusters 3D, ce qui peut faire de ces clusters de bons modèles pour des nanoparticules de plus grande taille présentant ce même arrangement d'atomes en surface. La même étude sur la géométrie des clusters Au₁₁³⁺, tous 3D, a permis d'identifier des géométries sphériques pour lesquelles les SAO les stabilisant apparaissaient clairement. La structure électronique des clusters a été étudiée en détail, les atomes les plus extérieurs étant nettement plus électropositifs que les atomes de cœur. En 2012, *Klabunde & al.* proposent une analyse thermogravimétrique qui indique que le thiol est réduit pour former un radical adsorbé sur des Au(I) en surface avec dégagement de H_{2(g)}.⁷⁵ A la fois l'énergie d'adsorption forte d'un radical thiyl par rapport aux autres espèces et l'électropositivité des atomes de surface semblent confirmer ce résultat expérimental. Enfin, nous avons étudié la nature de l'adsorption de thiols, phosphines et chlorures sur les clusters. Nous avons montré l'importance du niveau de calcul, de la structure géométrique et électronique du cluster, du solvant, des transferts de charge et des effets coopératifs lorsque plusieurs ligands sont adsorbés.

L'essentiel des calculs pour l'adsorption d'un ligand sur Au₁₀ et Au₂₀, comme pour Au₁₁, a été mené avec la fonctionnelle CAM-B3LYP sur différentes positions. Les positions retenues dans l'article correspondent ainsi aux adsorptions les plus favorables. Nous avons choisi de ne pas reporter l'intégralité de ces calculs et avons donc sélectionné dans la publication les points de comparaison les plus pertinents.

Cette étude présente cependant quelques limites. Par exemple, la figure IV.10.a reporte le cluster CPN4 présenté dans l'article. Ce cluster est intéressant car il rappelle la géométrie d'un cluster nouvellement synthétisée, reportée par *Konishi & al.* en 2012 (Figure IV.10.b).⁵⁵

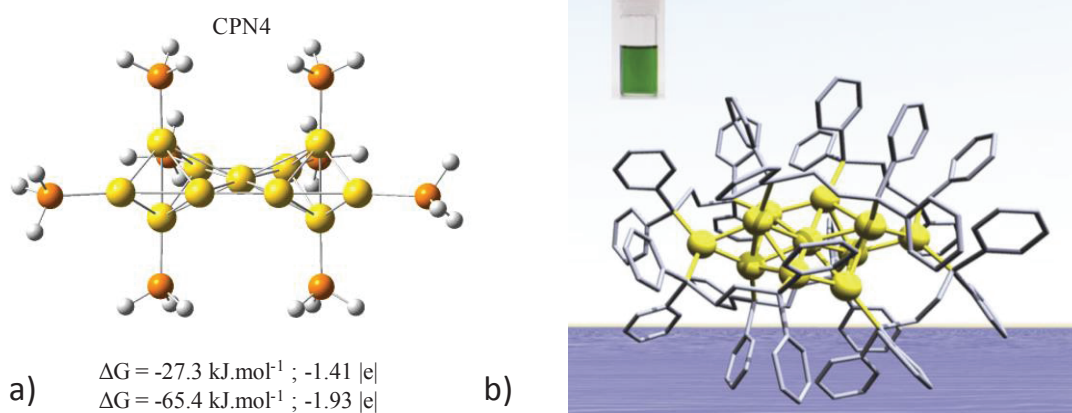


Figure IV.10. a) Cluster CPN4 (paramètres de calculs de la publication) b) Cluster [Au₁₁(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂)₆]³⁺⁵⁵

Ainsi, si la réactivité liée à la structure électronique d'un tel cluster (également observables pour CPN1) peut être étudiée grâce à notre modèle, il n'est pas sûr que l'on puisse accéder aux propriétés

optiques qui vont également dépendre de la couverture par les ligands. Il faudrait donc pouvoir étudier un système où le ligand est représenté entièrement.

De même, la publication ouvrait la perspective sur les particules d'or « Janus ». Les efforts de recherche sur ce type d'objets se sont intensifiés ces dernières années.⁷⁶⁻⁸⁰ Dans la publication, nous évoquons les particules Janus au sujet d'un cluster d'or dont un hémisphère était protégé par des phosphines et l'autre par des thiols. Une autre méthode de synthèse envisageable de particules Janus est d'utiliser deux ligands présentant des fonctionnalités différentes. Par exemple, on pourrait imaginer un hémisphère d'une nanoparticule protégé par des ligands avec une fonction urée liés entre eux par liaison hydrogène et l'autre hémisphère par des ligands avec un groupe phényle liés entre eux par des interactions de type Π -stacking. Les deux catégories de ligands pourraient être liées par une fonction thiol à la nanoparticule d'or. Ces ligands se comporteraient donc de manière similaire pour l'adsorption sur la surface d'or mais de manière singulièrement différente pour ce qui est des interactions entre chaînes de ligands ce qui nécessite donc une description plus complète du ligand pour traduire la réalité du système.

C'est pourquoi nous avons démarré une étude proposant la description des liaisons intermoléculaires sur ce type de ligands. Les interactions entre deux arylthiols entre eux et trois alkylthiols dont la chaîne aliphatique porte une fonction urée sont montrées figure IV.11. Nous avons également calculé (par TDDFT) le premier état excité singulet de l'arylthiol utilisé et trouvé qu'il était plan, ce qui pourrait être intéressant pour l'organisation de ces ligands sous rayonnement UV.

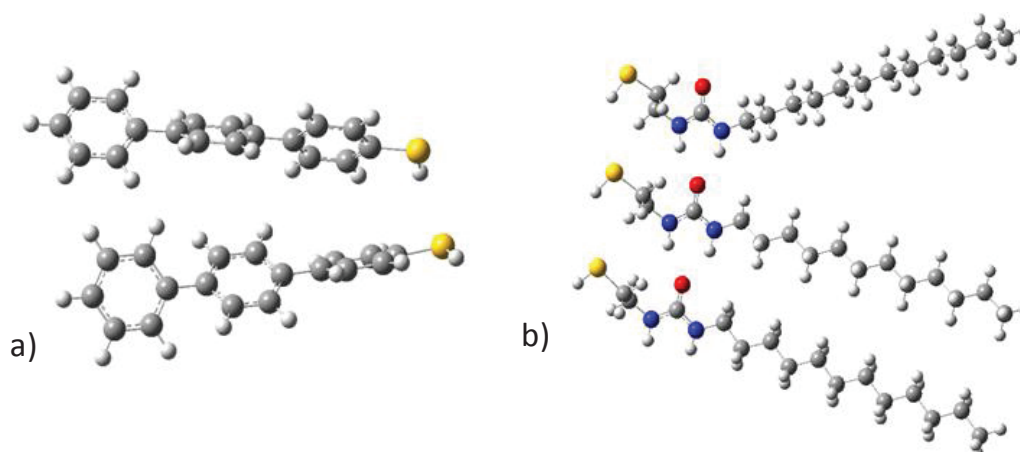


Figure IV.11. a) Dimère de 2 arylthiols b) Trimère de 3 alkylthiols portant une fonction urée

La description des liaisons hydrogène ou Π -stacking et le traitement des parties aliphatiques des ligands ne sont cependant pas adaptés à la DFT. En revanche, la mécanique moléculaire, à un coût de calcul moindre peut décrire avec pertinence ces interactions, notamment sur de nombreuses molécules. Si nous avons dans l'article précédent bien étudié les clusters et leur interaction avec les ligands, il est apparu que la description précise par la DFT des ligands était nécessaire. Ainsi, il existe la possibilité avec des calculs QM:MM (*Quantum Mechanics : Molecular Mechanics*) de combiner les deux méthodes.⁸¹ La description de la chaîne pourra donc être faite grâce à la mécanique moléculaire, tout en gardant la description quantique du cluster et de l'interaction des ligands avec le cluster. La figure IV.12 montre un exemple de calcul QM :MM que nous avons mené. Il semble que la rigidité des arylthiols choisis n'ait pas permis le Π -stacking et que l'on ait formé des ponts disulfures. La révision de la géométrie hypothétique de départ et l'ajout d'un espaceur entre les groupes phényles et le thiol pourrait donner la liberté conformationnelle nécessaire à ces interactions.

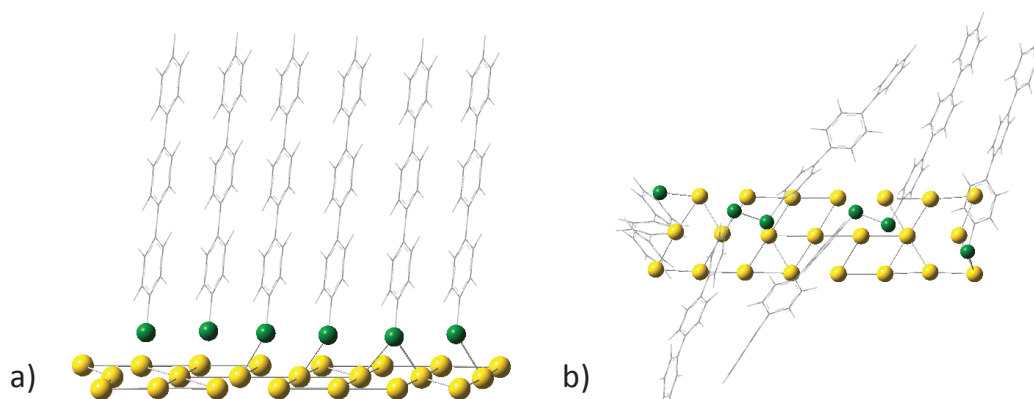


Figure IV.12. a) Géométrie proposée avant optimisation QM/MM (atomes représentés par des sphères traitées en DFT et la chaîne des arylthiols par mécanique moléculaire) b) Géométrie optimisée

Cette étude ne permet pas de décrire efficacement des interactions entre ligands, elle ne rend pas compte non plus de la possible interaction des chaînes aliphatiques des ligands avec le cluster d'or même. La figure IV.13.a illustre l'adsorption d'une trialkylphosphine sur le cluster Au₅₅. Il apparaît alors nettement une interaction favorable entre la partie aliphatique du ligand et la surface de cluster, permettant une augmentation nette de l'énergie d'adsorption. En effet, alors que PH₃ présentait une énergie d'adsorption sur Au₁₁ de l'ordre de 50 kJ.mol⁻¹, c'est plus de 200 kJ.mol⁻¹ qui sont mis en jeu avec les trialkylphosphines. Ainsi, pour des ligands dont la chaîne aliphatique joue un rôle important dans la protection des particules d'or, il convient bien sûr d'en tenir compte en décrivant non seulement la molécule dans sa totalité (*via* le QM/MM par exemple) mais aussi avec un cluster suffisamment gros pour présenter tout type d'interaction possible.

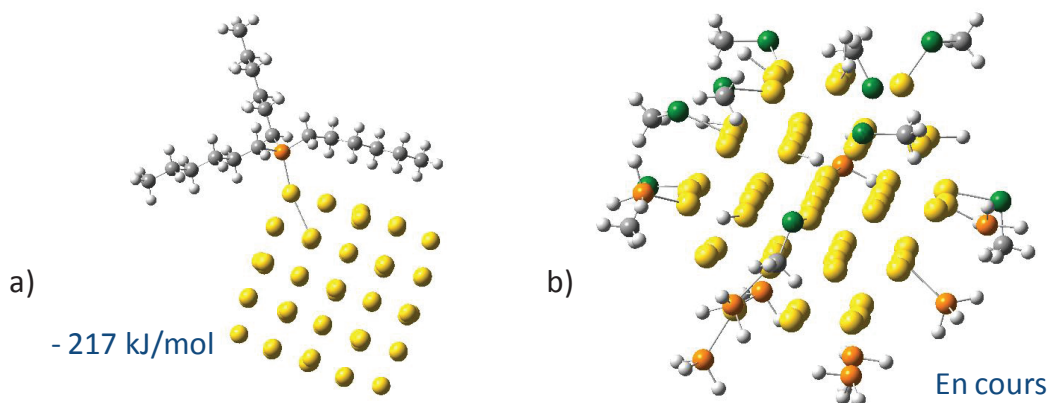


Figure IV.13. a) Adsorption d'une trialkylphosphine sur Au₅₅ b) Calcul en cours modélisant une particule Janus

De même, l'augmentation de la taille du cluster d'or ainsi que le nombre de ligands pourrait faire apparaître plus nettement des effets d'additivité et de coopérativité. Nous reportons un calcul avec phosphines et thiols sur Au₅₅ qui demande plusieurs semaines de calcul (Figure IV.13.b).

Nous n'avons malheureusement pas eu l'occasion de poursuivre ces études mais un nouveau projet entre le LCMCP et le CPT devrait permettre de continuer l'effort dans ce sens.

La première partie de ce chapitre était donc consacrée à l'étude des clusters d'or et l'adsorption de ligands sur ceux-ci. Or, de tels objets pourraient également être utiles afin d'obtenir des photocatalyseurs plus efficaces. Dans cette seconde partie ouvrant les perspectives du travail, nous

allons voir qu'il est possible d'allier les connaissances acquises sur ces deux systèmes pour obtenir de façon contrôlée des nanocomposites à forte activité photocatalytique.

PARTIE II. Synthèse d'hétérostructures TiO₂/Au : Premiers résultats et perspectives.

Les hétérostructures TiO₂/Au ont été l'objet d'efforts de recherche importants, notamment pour leur utilisation en catalyse. Nous précisons ainsi dans quel cadre notre travail peut apporter un éclairage différent sur ces matériaux et nous présenterons ensuite des premiers résultats de synthèse et d'activité photocatalytique.

1. Contexte de l'étude

Depuis les travaux pionniers d'*Haruta&al.* sur la catalyse de l'or,⁸² les efforts de recherche pour obtenir à partir de particules d'or des catalyseurs efficaces à basse température ont été intenses ces 25 dernières années.⁸³ La taille des particules d'or jouent notamment un rôle critique. En effet, seules les plus petites particules d'or (< 5 nm) sont dans la plupart des cas actives en catalyse.²⁰ Afin d'exploiter cette activité catalytique, les particules d'or sont donc supportées sur des oxydes métalliques.

C'est ainsi que, de façon plus récente, les chercheurs se sont intéressés plus particulièrement au support. En 2006, *Comotti&al.* ont étudié la catalyse de CO sur différents supports (TiO₂, ZnO, Al₂O₃ et ZrO₂).⁸⁴ Les auteurs rapportent tout d'abord l'importance de la petite taille des particules d'or et notent que le TiO₂ est le support permettant la meilleure activité. Les auteurs proposent que la géométrie des particules d'or dépende du support sur lesquelles on les dépose. Or, *Comotti&al.* utilisent du TiO₂ P25, comme la majorité des études présentées ici, qui est un mélange de structure sans morphologie de particules bien définie. En 2011, *Murdoch&al.* étudient à nouveau le rôle de la taille de particules d'or déposés sur des particules d'anatase et de rutile.⁸⁵ Ils remarquent d'abord que la taille des particules d'or < 12 nm ne modifie pas les vitesses de réaction puis que les catalyseurs à base d'anatase sont de l'ordre de 100 fois plus actifs que les catalyseurs supportés rutile. L'année suivante, *Guzci&al.* montrent qu'en réalité l'importance de la taille des particules d'or dépend de la nature de l'interface entre le catalyseur et son support et qu'il s'agit d'une question à investiguer davantage.⁸⁶ De même, lors de la conférence *Gold* se déroulant à Tokyo en Septembre 2012, *Masatake Haruta* affichait clairement comme défi à venir pour cette communauté, le contrôle du support. Enfin, en 2013, *Hartfelder&al.* montre à nouveau que le TiO₂ (en utilisant un échantillon commercial) joue un rôle majeur dans la catalyse du dihydrogène, en synergie avec le catalyseur et que, par conséquent, le contrôle de la taille des particules d'or est moins critique.⁸⁵

Finalement, il apparaît clairement que le contrôle structural et morphologique du support est de première importance pour l'activité du catalyseur supporté. Or, c'est justement ces mêmes contrôles structuraux et morphologiques que nous avons exposés au chapitre 1. Ainsi, l'utilisation des particules modèles pourrait permettre à nouveau de mieux comprendre le rôle du support sur l'activité des particules d'or supportées.

Le même type d'hétérostructures peut également être utilisé en photocatalyse, même s'il reste moins étudié qu'en catalyse. Dans ce cas, le TiO₂ ne va pas jouer le rôle de support mais de matériau actif qui va permettre la décomposition de molécules organiques. En effet, les électrons promus dans la BC du TiO₂ vont migrer sur les particules d'or, permettant une séparation spatiale efficace des porteurs de charges et diminuant ainsi les possibilités de recombinaisons.^{87,88} L'oxydation des molécules organiques sera toujours réalisée par les trous dans la BV du TiO₂.

Nous avons vu, notamment dans le chapitre 3, que l'une des méthodes d'obtention d'un matériau à base de TiO₂ aux propriétés photoélectroniques intéressantes était de permettre l'absorption de photons sur une gamme de longueurs d'onde plus large (notamment dans le visible *via* les colorants). Les nanoparticules d'or (> 3 nm) présentent une bande plasmon⁸⁹ qui peut permettre l'absorption de photons dans le visible, à la manière de la photosensibilisation par un colorant avec une stabilité chimique accrue.⁹⁰

L'influence de la morphologie des particules sur leur activité photocatalytique a clairement été montrée au chapitre 2 et en partie expliquée au chapitre 3. Le même type d'étude a été entrepris avec les hétérostructures afin de mieux connaître les interactions entre les particules d'or et de TiO₂. Ceci devrait permettre d'envisager la synthèse d'hétérostructures avec un design précis, présentant une forte activité catalytique/photocatalytique

2. Premiers résultats sur les hétérostructures

En fin de thèse, nous avons eu l'occasion de réaliser quelques synthèses de nanocomposites afin d'ouvrir sur les perspectives de ce travail. Ceci étant, il s'agit de résultats préliminaires de synthèse qui mériteraient d'être complétés. Nous montrerons donc essentiellement dans cette partie que des protocoles de synthèses simples peuvent donner lieu à des hétérostructures par des approches sensiblement différentes.

2.1. Adsorption de sel d'or puis réduction chimique

La méthode la plus commune, notamment en catalyse, pour obtenir des hétérostructures TiO₂/Au est de précipiter un sel d'or sur le support. Pour cela, le sel d'or est adsorbé sur les particules de TiO₂ puis est réduit chimiquement directement par un réducteur type NaBH₄.^{84,87,91,92}

Protocole Au/TiO₂ par adsorption puis réduction chimique

- 25 mL d'une solution de sel d'or à 5.10⁻³ mol.L⁻¹ est préparée et est conservée à l'abri de la lumière.
- 50 mg de TiO₂ sont dispersées dans 25 mL d'eau milliQ sous agitation vigoureuse pendant 30 min.
- Les deux solutions sont mélangées et équilibrées pendant 15 minutes à l'abri de la lumière sous agitation vigoureuse.
- La suspension est centrifugée à 65000 g pendant 30 minutes. Le surnageant est écarté et les particules dispersées dans 50 mL d'eau milliQ.
- 5 mL d'une solution fraîchement préparée et froide de NaBH₄ à 0,1 mol.L⁻¹ sont versées de façon régulière à vitesse moyenne.
- La suspension est alors agitée avec une agitation légère 5 min puis laissée reposer.

Dans un premier temps, nous dispersons les particules d'anatase dans l'eau. Puis l'on ajoute le sel d'or HAuCl_4 , formant l'espèce anionique AuCl_4^- .⁹³ Le pH des suspensions est alors de l'ordre de 3-4, soit nettement en-dessous du PCN de l'anatase (environ 5,5). Les surfaces des particules de TiO₂ sont donc chargées positivement et le sel d'or peut s'y adsorber par interaction électrostatique favorable. La couleur jaune des particules en suspension permet de vérifier l'adsorption de AuCl_4^- . Après centrifugation de la suspension, le surnageant est écarté pour éliminer l'excès de sel (ce qui permet d'éviter des nucléations en solution non désirées). La réduction chimique est ensuite opérée par l'ajout de NaBH_4 .

Les concentrations sont bien sûr des paramètres critiques pour obtenir uniquement une nucléation hétérogène de nanoparticules d'or de taille contrôlée sur l'anatase. Nous avons adapté le protocole de *Murphy&al.* pour la synthèse de germes d'or (protégées par des ions citrates) qu'il est possible de faire croître par la suite.⁹⁴ Après plusieurs essais, un ratio $m_{\text{TiO}_2}/m_{\text{Au}} = 10$ semble convenir. Des synthèses à partir des particules *ACubes* et *ARods* ont été reproduites trois fois sans différences notables. La figure IV.14 présente des photos TEM et HRTEM des hétérostructures obtenues. D'un point de vue de la catalyse, il conviendrait d'adapter ce protocole à un autre sel d'or, les chlorures étant connus pour être un poison pour leur activité (ou d'ajouter des étapes de nettoyage).⁹⁵

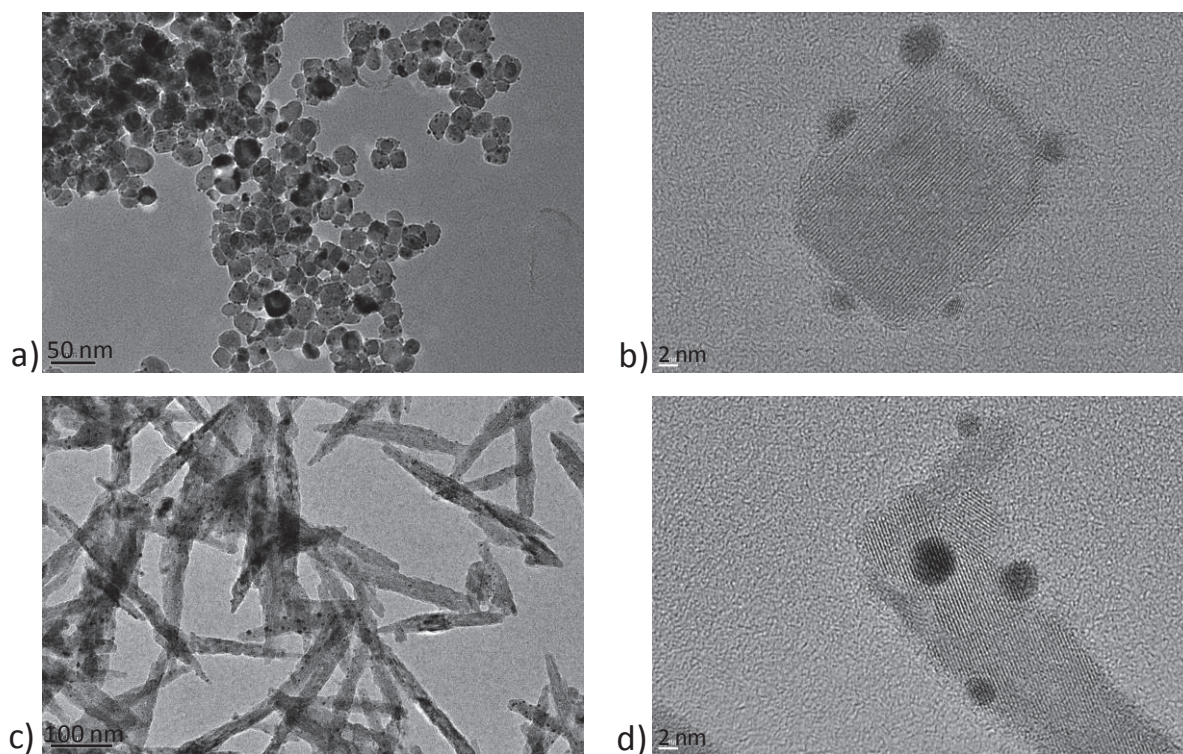


Figure IV.14. Images TEM (a et c) et HRTEM (b et d, toutes les distances interréticulaires correspondent à (101)) de particules d'or déposées sur ACubes (a et b) et ARods (c et d) selon le protocole précédent

Ainsi, les protocoles classiques d'adsorption de sel d'or puis réduction pourront être utilisés sur nos particules modèles d'anatase afin d'étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés catalytiques et photocatalytiques.

Nous avons vu, notamment au cours du chapitre 1 sur l'adsorption sélective de molécules organiques, que la fonction carboxylate permet une adsorption de ligands comme l'acide glutamique. De la même façon, dans la première partie de ce chapitre, les thiols se sont révélés être de bons ligands pour

protéger les particules d'or. Finalement, nous pouvons proposer de lier les particules d'or et les particules de dioxyde de titane par ce ligand.

2.2. Approche bifonctionnelle

Nous sommes donc partis de particules d'anatase et d'or (selon le protocole de *Murphy&al.*) déjà formées qui ont été fonctionnalisées par le ligand acide mercaptoundecanoïque (MPTA, HS-(CH₂)₁₀-COOH). Nous avons utilisé les mêmes concentrations en or et TiO₂ que le protocole précédent et une concentration en MPTA de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. La figure IV.15.a montre une image TEM obtenue à partir d'un échantillon *ApH4*. Cependant, l'étude doit être poursuivie pour vérifier qu'il s'agisse bien d'hétérostructures et non de l'agrégation lors du séchage sur la grille.

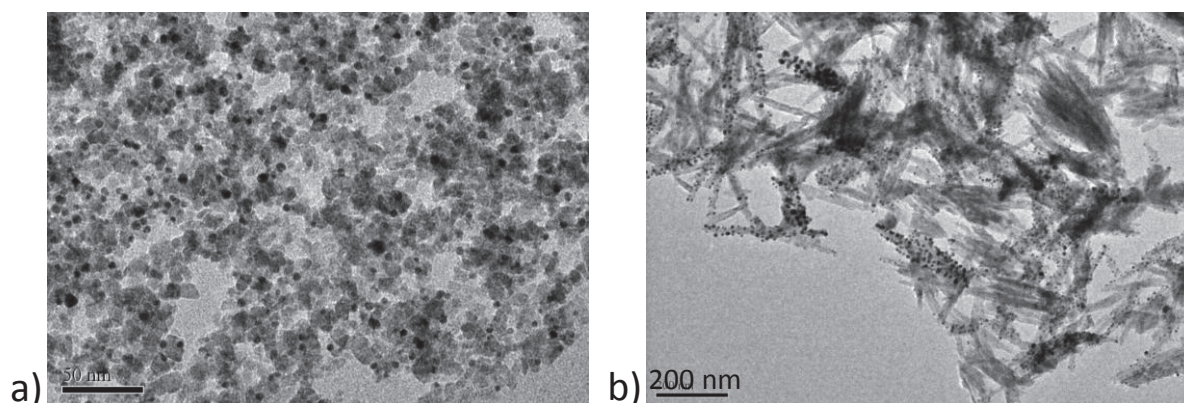


Figure IV.15. Images TEM a) de particules d'or déposées sur ApH4 par simple agitation des particules déjà formées en présence de MPTA b) sur ARods avec le protocole par adsorption d'un ligand bifonctionnel

Ceci étant, avec un tel protocole, le ligand MPTA doit être échangé avec le ligand CTAB (cethyl triméthylammonium bromide) protégeant la surface des particules d'or. Nous avons donc imaginé un second protocole pour lequel on adsorberait le MPTA sur les particules d'anatase puis on réaliserait la synthèse des particules d'or en présence de ces particules fonctionnalisées.

Protocole Au/TiO₂ par adsorption d'un ligand bifonctionnel

- 25 mL d'une solution de sel d'or à 0,01 mol.L⁻¹ est préparée et est conservée à l'abri de la lumière.
- 100 mg de TiO₂ sont dispersées dans 100 mL d'eau milliQ sous agitation vigoureuse pendant 30 min.
- 27 mg de MPTA (concentration finale d'environ $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) sont ajoutées à la suspension, qui est laissée sous agitation 10 min.
- 5 mL de la solution de sel d'or est ajoutée à la suspension, qui est laissée à nouveau sous agitation 10 min.
- La suspension est centrifugée à 65000 g pendant 30 minutes. Le surnageant est écarté et les particules dispersées dans 100 mL d'eau milliQ.
- 5 mL d'une solution fraîchement préparée et froide de NaBH₄ à 0,01 mol.L⁻¹ sont versées de façon régulière à vitesse moyenne.
- La suspension est alors agitée avec une agitation légère 5 min puis laissée reposer.

La figure V.11.b montre une image TEM de particules d'anatase *ARods* sur lesquelles nous avons déposé des particules d'or selon ce protocole. Il est assez surprenant de constater que certaines zones de l'échantillon semblent recouvertes de particules d'or quand d'autres ne présentent que les bâtonnets d'anatase. Ce phénomène pourrait être expliqué par une adsorption non uniforme du MPTA sur les nanoparticules d'anatase, qui pourrait être la conséquence de sa faible solubilité en milieu aqueux.

Ces premiers résultats de synthèse ont donc permis d'établir deux protocoles de synthèse d'hétérostructures TiO₂/Au. Le fait que le second protocole introduise un ligand entre les deux types de nanoparticules devrait avoir un effet important sur les propriétés photoélectroniques des échantillons. Nous avons eu l'occasion de mener un test photocatalytique sur les particules issues de deux types de synthèse.

2.3. Premiers tests photocatalytiques

Le même protocole de dégradation de la RhB sous UV que celui présenté au chapitre 2 a été utilisé pour tester l'activité photocatalytique de l'échantillon montré sur la figures IV.14.b (absorbance initiale de la RhB d'environ 2, Fig. IV.16.b).

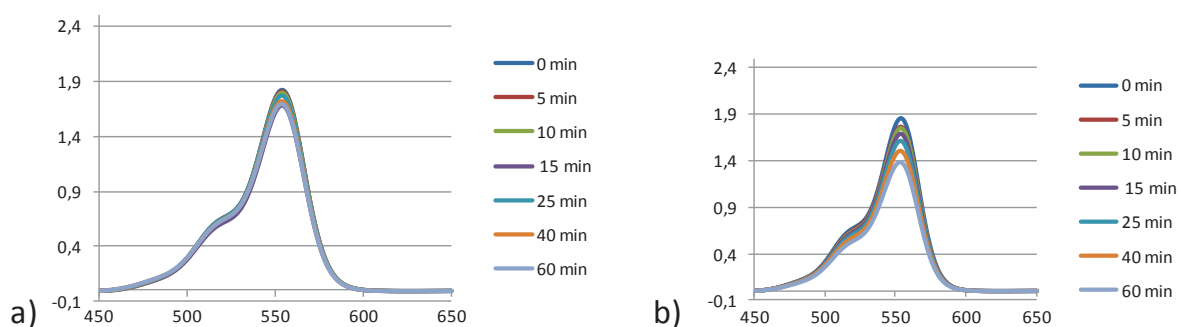


Figure IV.16. Tests de dégradation photocatalytique de la RhB pour a) *ARods* avec adsorption de MPTA puis synthèse de particules d'or (IV.11.b) b) *ARods* avec adsorption de sel d'or puis réduction sous UV

Il apparaît pour les deux tests une dégradation quasi nulle de la RhB, les deux échantillons présentant donc des activités photocatalytiques moins bonnes qu'*ARods* sans nanoparticules d'or déposées.

Pendant la dégradation sous UV, la teinte de la suspension a changé, passant d'un rose laiteux à un violet foncé prononcé (pouvant indiquer l'agrégation des particules d'or). Ceci peut être expliqué par la réduction sous UV de sel d'or restant adsorbé à la surface des particules. Afin d'améliorer le procédé, une étape de lavage des surfaces ou/et une étape contrôlée de réduction sous UV du sel d'or restant pourraient être ajoutées. De plus, il serait intéressant d'envisager de déposer les particules d'or en reprenant le premier protocole mais en effectuant la réduction du sel non plus par un réducteur chimique mais plutôt par une irradiation UV.^{96,97} Nous avons réalisé un test préliminaire, en suivant le même premier protocole mais en remplaçant la réduction chimique par la réduction sous irradiation UV (2 heures sous agitation avec une intensité de 1,7 mW.cm⁻²). Parmi les trois échantillons, il s'agit du photocatalyseur le plus efficace (Fig. V.16.b).

La comparaison des activités photocatalytiques des protocoles évoquées dans ce chapitre permettrait de sélectionner l'approche la plus prometteuse. De plus, la dégradation des ligands lors

de l'irradiation UV par les nanoparticules d'anatase et les changements que cela provoque sur les hétérostructures pourrait être investiguée.

Dans la partie *Conclusions et Perspectives*, nous reviendrons sur les éléments apportés par ce travail qui permettent notamment de rationaliser la synthèse de nanocomposites Au/TiO₂ à forte activité photocatalytique.

Références hors publication 6

1. Haruta, M. Size and support dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* **36**, 153–166 (1997).
2. Wang, X. & Caruso, R. A. Enhancing photocatalytic activity of titania materials by using porous structures and the addition of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **21**, 20–28 (2011).
3. Elmoula, M. A., Panaitescu, E., Phan, M., Yin, D., Richter, C. *et al.* Controlled attachment of gold nanoparticles on ordered titania nanotube arrays. *J. Mater. Chem.* **19**, 4483–4487 (2009).
4. Li, W., Comotti, M. & Schüth, F. Highly reproducible syntheses of active Au/TiO₂ catalysts for CO oxidation by deposition–precipitation or impregnation. *J. Catalysis* **237**, 190–196 (2006).
5. Soejima, T., Tada, H., Kawahara, T. & Ito, S. Formation of Au Nanoclusters on TiO₂ Surfaces by a Two-Step Method Consisting of Au(III) Complex Chemisorption and Its Photoreduction. *Langmuir* **18**, 4191–4194 (2002).
6. Chan, S. C. & Barteau, M. A. Preparation of Highly Uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition. *Langmuir* **21**, 5588–5595 (2005).
7. Wu, X., Song, H., Yoon, J., Yu, Y. & Chen, Y. Synthesis of Core-Shell Au@TiO₂ Nanoparticles with Truncated Wedge-Shaped Morphology and Their Photocatalytic Properties. *Langmuir* **25**, 6438–6447 (2009).
8. Pradhan, S., Ghosh, D. & Chen, S. Janus Nanostructures Based on Au-TiO₂ Heterodimers and Their Photocatalytic Activity in the Oxidation of Methanol. *Appl. Mater. Interfaces* **1**, 2060–2065 (2009).
9. Lattuada, M. & Hatton, T. A. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles. *Nano Today* **6**, 286–308 (2011).
10. Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
11. Seh, Z. W., Liu, S., Low, M., Zhang, S. Y., Liu, Z. *et al.* Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. *Advanced Materials* **24**, 2310–2314 (2012).
12. Miller, J. T., Kropf, A. J., Zha, Y., Regalbuto, J. R., Delannoy, L. *et al.* The effect of gold particle size on Au–Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *J. Catalysis* **240**, 222–234 (2006).
13. Valden, M., Lai, X. & Goodman, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* **281**, 1647 (1998).
14. Templeton, A. C., Pietron, J. J., Murray, R. W. & Mulvaney, P. Solvent Refractive Index and Core Charge Influences on the Surface Plasmon Absorbance of Alkanethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters. *J. Phys. Chem. B* **104**, 564–570 (2000).
15. Lopez-acevedo, O., Akola, J., Whetten, R. L., Groönbeck, H. & Häkkinen, H. Structure and Bonding in the Ubiquitous Icosahedral Metallic Gold Cluster Au₁₄₄(SR)₆₀. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5035–5038 (2009).
16. Petkov, V., Peng, Y., Williams, G., Huang, B., Tomalia, D. & Ren, Y. Structure of gold nanoparticles suspended in water studied by x-ray diffraction and computer simulations. *Phys. Rev. B* **72**, 195402 (2005).
17. Cleveland, C. L., Landman, U., Shafigullin, M. N., Stephens, P. W. & Whetten, R. L. Structural evolution of larger gold clusters. *Z. Phys. D* **40**, 503–508 (1997).
18. Shekhar, M., Wang, J., Lee, W. S., Williams, W. D., Kim, S. M. *et al.* Size and Support Effects for the Water–Gas Shift Catalysis over Gold Nanoparticles Supported on model Al₂O₃ and TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4700–4708 (2012).
19. Yoon, B., Häkkinen, H. & Landman, U. Interaction of O₂ with Gold Clusters: Molecular and Dissociative Adsorption. *J. Phys. Chem. A* **107**, 4066–4071 (2003).
20. Haruta, M. & Daté, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Applied Catalysis A* **222**, 427–437 (2001).
21. Gao, Y., Shao, N., Pei, Y., Chen, Z. & Zeng, X. C. Catalytic Activities of Subnanometer Gold clusters (Au_{16–18}, Au₂₀ and Au_{27–35}) for CO oxidation. *ACS Nano* **5**, 7818–7829 (2011).
22. Hainfeld, J. & Furuya, R. A 1.4-nm gold cluster covalently attached to antibodies improves immunolabeling. *Journal of histochemistry & Cytochemistry* **40**, 177 (1992).
23. Sperling, R., Gil, P., Zhang, F., Zanella, M. & Parak, W. Biological Applications of Gold Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1896–1908 (2008).

24. Goel, S., Velizhanin, K., Piryatinski, A., Ivanov, S. & Tretiak, S. Ligand Effects on Optical Properties of Small Gold Clusters: A TDDFT Study. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 3242–3249 (2012).
25. Lin, C. J., Yang, T. Y., Lee, C. H., Huang, S. H., Sperling, S. A. *et al.* Synthesis, Characterizations and Bioconjugation of Fluorescent Gold Nanoclusters toward Biological Labeling Applications. *ACS Nano* **3**, 395–401 (2009).
26. Dreaden, E., Alkilany, A., Huang, X., Murphy, C. J. & El-Sayed, M. The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2740–2779 (2012).
27. Pan, Y., Leifert, A., Ruau, D., Neuss, S., Bornemann, J. *et al.* Gold Nanoparticles of Diameter 1.4 nm Trigger Necrosis by Oxidative Stress and Mitochondrial Damage. *Small* **18**, 2067–2076 (2009).
28. Ionita, P., Conte, M., Gilbert, B. C. & Chechik, V. Gold nanoparticle-initiated free radical oxidations and halogen abstractions. *Org. Biol. Chem.* **5**, 3504–3509 (2007).
29. Pan, Y., Neuss, S., Leifert, A., Fischler, M., Wen, F. *et al.* Size-Dependent Cytotoxicity of Gold Nanoparticles. *Small* **3**, 1941–1949 (2007).
30. Pyykkö, P. Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412–4456 (2004).
31. Pyykkö, P. Theoretical chemistry of gold. II. *Inorga Chimica Acta* **358**, 4113–4130 (2005).
32. Periyasamy, G., Durgun, E., Raty, J. & Remacle, F. DFT Studies of Solvation Effects on the Nanosize Bare, Thiolated, and Redox Active Ligated Au₅₅ Cluster. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15941–15950 (2010).
33. Schmid, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1909–1930 (2008).
34. Yourdshahyan, Y. & Rappe, A. M. Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au (111) surface. *J. Chem. Phys.* **117**, 825 (2002).
35. Gro, H., Curioni, A. & Andreoni, W. Thiols and Disulfides on the Au (111) Surface: The Headgroup-Gold Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3839–3842 (2000).
36. Lee, J., Maksymovych, P. & Yates, J. T. Nondissociative Chemisorption of Short Chain Alkanethiols on Au (111). *J. Phys. Chem. B* **109**, 15992–15996 (2005).
37. Wang, Z. L., Mohamed, M. B., Link, S. & El-sayed, M. A. Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios. *Surface Science* **440**, L809–L814 (1999).
38. Olson, R. M., Varganov, S., Gordon, M. S., Metiu, H., Chretien, S. *et al.* Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in Small Gold Clusters? *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1049–1052 (2005).
39. Remacle, F. & Kryachko, E. S. Structure and energetics of two- and three-dimensional neutral, cationic, and anionic gold clusters Au_{5<n<9}. *J. Chem. Phys.* **122**, 044304 (2005).
40. Xiao, L. & Wang, L. From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin-orbit coupling effect. *Chem. Phys. Letters* **392**, 452–455 (2004).
41. Bartlett, P., Bauer, B. & Singer, S. Synthesis of Water-soluble Undecagold Cluster Compounds of Potential Importance in Electron Microscopic and Other Studies of Biological Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5085–5089 (1978).
42. Bertino, M. F., Sun, Z., Zhang, R. & Wang, L. Facile Syntheses of Monodisperse Ultrasmall Au Clusters. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21416–21418 (2006).
43. Woehrlé, G. H. & Hutchison, J. E. Thiol-Functionalized Undecagold Clusters by Ligand Exchange: Synthesis, Mechanism and Properties. *Inorg. Chem.* **44**, 6149–6158 (2005).
44. Yang, Y. & Chen, S. Surface Manipulation of the Electronic Energy of Subnanometer-Sized Gold Clusters: An Electrochemical and Spectroscopic Investigation. *Nano letters* **3**, 75–79 (2003).
45. Jahn, W. Review: Chemical Aspects of the Use of Gold Clusters in Structural Biology. *J. Structural Biol.* **127**, 106–112 (1999).
46. Li, J., Li, X., Zhai, H. & Wang, L. Au₂₀: A Tetrahedral Cluster. *Science* **299**, 864 (2003).
47. Zhang, H., Stender, M., Zhang, R., Wang, C., Li, J. & Wang, L. S. Toward the Solution Synthesis of the Tetrahedral Au₂₀ Cluster. *J. Phys. Chem.* **108**, 12259 (2004).
48. Kryachko, E. S. & Remacle, F. The Magic Gold Cluster Au₂₀. *International J. Quantum Chem.* **107**, 2922–2934 (2007).
49. Tielens, F., Andres, J., Chau, T. D., Visart de Bocarmé, T., Kruse, N. & Geerlings, P. Molecular oxygen adsorption on electropositive nano gold tips. *Chem. Phys. Letters* **421**, 433–438 (2006).
50. Pyykkö, P. Magic nanoclusters of gold. *Nature Nanotech.* **2**, 273 (2007).
51. Tsunoyama, H. & Tsukuda, T. Magic Numbers of Gold Clusters Stabilized by PVP. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18216–18217 (2009).
52. de Heer, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
53. Walter, M., Akola, J., Lopez-Acevedo, O., Jadzinsky, P. D., Calero, G. *et al.* A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *PNAS* **105**, 9157–9162 (2008).
54. Yanagimoto, Y., Negishi, Y., Fujihara, H. & Tsukuda, T. Chiroptical Activity of BINAP-Stabilized Undecagold Clusters. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11611–11614 (2006).

55. Katsuaki, S., Shichibu, Y., Kamei, Y. & Konishi, K. Unique core+two structure and optical property of a dodeca-ligated undecagold cluster: critical contribution of the exo gold atoms to the electronic structure. *Chem. Commun.* **48**, 7559–7561 (2012).
56. Spivey, K., Williams, J. I. & Wang, L. Structures of undecagold clusters: Ligand effect. *Chem. Phys. Letters* **432**, 163–166 (2006).
57. Warner, M. G., Reed, S. M. & Hutchison, J. E. Small, Water-soluble, Ligand-stabilized Gold Nanoparticles Synthesized by Interfacial Ligand Exchange Reactions. *Chem. Mater.* **12**, 3316–3320 (2000).
58. Woehrle, G. H., Warner, M. G. & Hutchison, J. E. Ligand Exchange Reactions Yield Subnanometer, Thiol-Stabilized Gold Particles with Defined Optical Transitions. *J. Phys. Chem. B* **106**, 9979–9981 (2002).
59. Hutchison, J. E. & Woehrle, G. H. New Compositions of Au₁₁ Nanoparticles and their Optical Properties. *WO Patent* (2011).
60. Jin, R. Quantum sized , thiolate-protected gold nanoclusters. *Nanoscale* **2**, 343–362 (2010).
61. *Merck Index*. 3771
62. Ma, F. & Lennox, R. B. Potential-Assisted Deposition of Alkanethiols on Au : Controlled Preparation of Single- and Mixed-Component SAMs. *Langmuir* **16**, 6188–6190 (2000).
63. Krüger, D., Fuchs, H., Rousseau, R., Marx, D. & Parrinello, M. Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics. *J. Chem. Phys.* **115**, 4776 (2001).
64. Hasan, M., Bethell, D. & Brust, M. The Fate of Sulfur-Bound Hydrogen on Formation of Self-Assembled Thiol Monolayers on Gold: ¹H NMR Spectroscopic Evidence from Solutions of Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1132–1133 (2002).
65. Häkkinen, H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nature Chemistry* **4**, 443–455 (2012).
66. Askerka, M., Pichugina, D., Kuz, N. & Shestakov, A. Theoretical Prediction of S–H Bond Rupture in Methanethiol upon Interaction with Gold. *J. Phys. Chem. A* **116**, 7686–7693 (2012).
67. Oh, H. S., Yang, J. H., Costello, C. K., Wang, Y. M., Bare, S. R. *et al.* Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. *J. Catalysis* **210**, 375–386 (2002).
68. Olson, R. M., Varganoc, S., Gordon, M. S., Metiu, H., Chretien, S. *et al.* Where Does the Planar-to-Nonplanar Turnover Occur in Small Gold Clusters ? *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1049–1052 (2005).
69. French, R. H., Podgornik, R., Rajter, R. F., Lewis, J. & Houlihan, F. Long range interactions in nanoscale science. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1887–1944 (2010).
70. Pyykkö, E. & Angles, B. B. Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **88**, 563–594 (1988).
71. Schwerdtfeger, P., Dolg, M., Scharwz, W. H. E., Bowmaker, G. A. & Boyd, P. D. W. Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. *J. Chem. Phys.* **91**, 1762 (1989).
72. Häkkinen, H., Moseler, M. & Landman, U. Bonding in Cu, Ag, and Au Clusters: Relativistic Effects, Trends and Surprises. *Phys. Rev. Letters* **89**, 033401 (2002).
73. Bartlett, N. Relativistic Effects and the Chemistry of Gold. *Gold Bulletin* **31**, 22–25 (1998).
74. Jayanthi, N., Cruz, J. & Pandiyan, T. DFT studies on the phenol and thiophenol interaction on an undecagold cluster surface. *Chem. Phys. Letters* **455**, 64–71 (2008).
75. Matthiesen, J. E., Jose, D., Sorensen, C. M. & Klabunde, K. J. Loss of Hydrogen upon Exposure of Thiol to Gold Clusters at Low Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9376 (2012).
76. Perro, A., Reculusa, S., Ravaine, S., Bourgeat-lami, E. & Duguet, E. Design and synthesis of Janus micro and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **15**, 3745–3760 (2005).
77. Pradhan, B. S., Xu, L. & Chen, S. Janus Nanoparticles by Interfacial Engineering. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 2385–2392 (2007).
78. Jiang, S. & Granick, S. Controlling the Geometry (Janus Balance) of Amphiphilic Colloidal Particles. *Langmuir* **24**, 2438–2445 (2008).
79. Harkness, K. M., Balinski, A., Mclean, J. A. & Cliffler, D. E. Nanoscale Phase Segregation of Mixed Thiolates on Gold Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **123**, 10742–10747 (2011).
80. Xing, H., Wang, Z., Xu, Z., Wong, N. Y., Xiang, Y. *et al.* DNA-Directed Assembly of Asymmetric Nanoclusters Using Janus. *ACS Nano* **6**, 802–809 (2012).
81. Lin, H. & Truhlar, D. G. QM/MM: what have we learned , where are we , and where do we go from here? *Theor. Chem. Acc.* **117**, 185–199 (2007).
82. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far Below 0°C. *Chem. Letters* **16**, 405–408 (1987).
83. Hashmi, A. S. K. & Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7896–7936 (2006).
84. Comotti, M., Li, W., Spliethoff, B. & Schu, F. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 917–924 (2006).

85. Murdoch, M., Waterhouse, G. I. N., Nadeem, M. A., Metson, J. B., Keane, M. A. *et al.* The effect of gold loading and particle size on over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nature Chem.* **3**, 489–492 (2011).
86. Guzzi, L., Beck, A. & Pászti, Z. Gold catalysis: Effect of particle size on reactivity towards various substrates. *Catalysis Today* **181**, 26–32 (2012).
87. Dawson, A. & Kamat, P. V. Semiconductor-Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO₂ (TiO₂/Gold) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **105**, 960–966 (2001).
88. Chandrasekharan, N. & Kamat, P. V. Improving the Photoelectrochemical Performance of Nanostructured TiO₂ Films by Adsorption of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **104**, 10851–10857 (2000).
89. Moores, A. & Goettmann, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.* **30**, 1121–1132 (2006).
90. Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Huo, Y., Li, H. & Lu, Y. Mesoporous Au/TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4538–4539 (2007).
91. Yan, Z., Chinta, S., Mohamed, A. A., Fackler, J. P. & Goodman, D. W. CO oxidation over Au/TiO₂ prepared from metal-organic gold complexes. *Catalysis Letters* **111**, 15 (2006).
92. Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R. & Louis, C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7634–7642 (2002).
93. Ma, Z. & Dai, S. Development of Novel Supported Gold Catalysts : A Materials Perspective. *Nano Res.* **4**, 3–32 (2011).
94. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles. *Langmuir* **17**, 6782–6786 (2001).
95. Nur, H., Misnon, Izwan, M. I., & Halimatun, H. Alkylsilylated Gold Loaded Magnesium Oxide Aerogel Catalyst in the Oxidation of Styrene. *Catalysis Letters* **130**, 161–168 (2009).
96. Williams, G., Seger, B. & Kamat, P. V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2**, 1487–1491 (2008).
97. Kim, F., Song, J. H. & Yang, P. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14316–14317 (2002).

Conclusions et perspectives

A travers ce travail de thèse nous avons tenté d'élucider l'origine des propriétés photocatalytiques en vue de réaliser des matériaux efficaces. Le but était de définir ce qui détermine son efficacité : une composition chimique, une structure ou même une morphologie. Nous avons favorisé une approche concertée mêlant des résultats de simulation *ab initio* et de caractérisations avancées des propriétés de surface. Les perspectives de prédiction que l'on espère seront sans doute de nature à influencer le développement et le contrôle des caractéristiques des composés déjà existants et à favoriser l'émergence d'une nouvelle génération de matériaux encore plus performants.

Le premier objectif de la thèse était d'établir des protocoles de synthèse de particules d'anatase pure de morphologie variée afin de constituer un assortiment de particules modèles ayant des réactivités photoélectroniques bien différenciées. La versatilité du procédé sol-gel nous a permis, dans des conditions de chimie douce, d'obtenir des particules de TiO_2 dont la structure et la taille dépendent de l'acidité ou la température. Nous avons entrepris des synthèses par chauffage micro-ondes qui permet une réduction des temps de synthèse et donc la réduction du coût énergétique de ce chauffage. En substituant le chauffage conventionnel par un chauffage micro-ondes, nous avons montré qu'il était possible de favoriser l'anatase et de réduire la taille des particules. Ces effets peuvent être expliqués par une modification des cinétiques de nucléation/croissance mais un effet « athermique » du chauffage micro-ondes ne peut être exclu. Pour le déterminer, une étude de l'absorption des micro-ondes par les espèces en jeu dans la formation du solide seraient nécessaires, voire un suivi *in situ* de la réaction. L'un des échantillons obtenu par chauffage micro-ondes, A μ W, a été sélectionné comme première morphologie entièrement caractérisée et dont l'efficacité en photocatalyse et DSSC sont évaluées.

La simple variation des conditions de synthèse ne permet cependant pas d'obtenir des morphologies de particules d'anatase nettement différentes. C'est pourquoi nous avons modifié les protocoles de synthèse par un ajout de molécules organiques. Ces additifs organiques peuvent favoriser la structure anatase mais aussi certaines faces cristallographiques. Ainsi, l'échantillon AGlu exprime quasi-exclusivement la face {101}, face la plus stable de l'anatase. Pour obtenir l'expression majoritaire d'autres faces, une modification des cinétiques de nucléation/croissance est nécessaire en plus de l'ajout des molécules organiques. Une étape de gélification intermédiaire en présence d'éthylenediamine permet d'obtenir l'échantillon ARods et en présence d'acide oléique, ACubes.

Nous avons alors étudié les propriétés photocatalytiques des quatre morphologies de nanoparticules d'anatase pure. Contrairement à la majorité des travaux, nous avons réalisé dans un même travail la synthèse, la caractérisation complète et les tests de dégradation photocatalytique de nanoparticules de morphologies différentes afin d'appréhender l'influence des faces cristallographiques exposées. Un soin particulier a été apporté aux conditions expérimentales du test photocatalytique afin que celui-ci soit pertinent, reproductible et comparable aux résultats de la littérature.

Des études expérimentales et théoriques publiées dans des journaux prestigieux ont proposé La face {001} de l'anatase comme la plus active en photocatalyse. Par conséquent l'échantillon ACubes, qui est le seul parmi ceux synthétisés qui présente une part non négligeable de cette face à la surface de ses particules, était *a priori* celui attendu comme le plus performant. Or, les tests de dégradation de la rhodamine B (RhB) montrent qu'il s'agit en fait de l'échantillon le moins efficace. De la même façon,

les efficacités similaires des échantillons ARods et A μ W interpellent quant au rôle des faces exposées par les particules ($\{101\}$ et $\{100\}$ pour ces deux échantillons). Une étude HRTEM a permis de faire une description fine et précise de la morphologie des particules modèles toutefois celle-ci ne suffit pas à expliquer les différences d'activité des échantillons. En photocatalyse, la dégradation de la RhB peut être directe par les porteurs de charge en surface ou indirecte *via* la production de ROS à proximité de la surface. Dans le cas d'une dégradation directe du colorant, sa capacité d'adsorption est donc primordiale. Elle dépend de l'acidité de la surface et donc des faces cristallographiques exposées.

Ainsi, nous avons utilisé une combinaison de méthodes expérimentales et théoriques pour caractériser l'acidité de surface de l'anatase pour les différentes morphologies de particule. La thermodesorption de la pyridine suivie par FT-IR montre ainsi que l'échantillon AGlu dont les performances lors de la dégradation de la rhodamine B sont remarquables, est qualitativement le plus acide. Le même échantillon moins lavé (AGlu-3w) présente davantage de pyridine adsorbée mais les sites acides qu'il expose sont moins forts. L'étude DFT des surfaces montre que la face $\{101\}$ est la face exposant le plus de groupements μ_1 -OH, qui sont comparativement plus acides que les μ_1 -OH exposés par les autres faces cristallographiques. De plus, la technique PAD a confirmé que cette même face contribuait à l'expression des sites les plus acides. Finalement, l'ensemble de ces techniques montre que l'échantillon AGlu est le plus actif pour la photodégradation de la rhodamine B car il expose majoritairement la face $\{101\}$ présentant des sites acides forts. De la même façon, la combinaison de ces techniques montre que l'échantillon A μ W est le moins acide, ce qui peut être due à l'exposition de la face $\{100\}$. Dans le cas d'ACubes, il est probable que l'acide oléique résiduel nuise à son activité photocatalytique.

Pour vérifier l'hypothèse de la dégradation indirecte de la RhB par les ROS, nous avons essayé de corréler leur production suivie par des mesures RPE à la photodégradation. L'échantillon A μ W produit plus de ROS que AGlu, mais de moins bonnes performances pour la dégradation de la rhodamine B. Ceci montre que l'origine de la dégradation efficace de la rhodamine B pour l'échantillon AGlu est fortement corrélée au mécanisme mis en jeu : ici direct par les porteurs de charge, en adéquation avec sa morphologie qui lui confère des propriétés de surface différentes des autres échantillons.

Il est alors aussi possible d'expliquer pourquoi l'échantillon AGlu est nettement moins efficace pour la dégradation du phénol, polluant pour lequel l'adsorption n'est pas spécifique et dont la dégradation indirecte demande une forte production de ROS. Enfin, cela suggère qu'A μ W pourrait être l'échantillon le plus actif pour la dégradation indirecte de polluants. De récents résultats obtenus dans le cadre de l'ANR *Photonorm*, prolongeant l'étude photocatalytique sur nos échantillons, montrent qu'effectivement A μ W est nettement plus efficace pour la dégradation du phénol et qu'il présente par TRMC la plus forte génération et la plus longue durée de vie des porteurs de charge. L'ensemble des méthodes expérimentales et théoriques utilisées permettent ainsi non seulement d'expliquer l'activité des échantillons mais également de la prédire.

Dans ce travail, nous sommes donc parvenus à relier l'activité photocatalytique des morphologies d'anatase avec la nature des faces exposées et leur acidité. Dans le cas des cellules solaires à colorant (DSSC), les mécanismes en jeu sont plus complexes. L'échantillon le plus actif en DSSC est ACubes, pourtant le moins actif en photocatalyse. Ceci peut s'expliquer par la forte adsorption du colorant sur sa surface. Cette fois, la présence de molécules organiques hydrophobes résiduelles pourrait être un

avantage pour sa bonne dispersion dans l'encre (solvant organique), contrairement au test de photocatalyse en suspension dans l'eau. Malgré sa mauvaise activité photocatalytique, nous avons pu noter que l'adsorption forte de la RhB entraînait sa N-dééthylation. Ainsi, la bonne activité en photocatalyse d'un échantillon ne préjuge pas de son activité en DSSC.

Le contrôle morphologique peut également être utilisé pour des applications en catalyse par l'or supporté. En effet, l'influence du support sur l'activité catalytique n'est pas encore totalement connue et les morphologies de particules d'anatase désormais bien caractérisées devraient permettre une telle étude. De la même façon que pour la problématique précédente, nous avons combiné l'approche expérimentale à une étude théorique de l'adsorption de molécules organiques sur des clusters d'or.

L'étude DFT sur les clusters d'or a tout d'abord permis d'apporter une caractérisation de la structure géométrique et électronique de Au_{11} , cluster utilisé en tant que marqueur biologique. Un effort particulier a été fait sur la description fidèle du système grâce à l'utilisation de fonctionnelles corrigées pour décrire les interactions longue portée ou encore en modélisant le solvant. En effet, selon le choix de la fonctionnelle, la charge du cluster et même la solvation, la géométrie de Au_{11} peut évoluer du plan 2D en des géométries 3D. Une étude comparative de l'adsorption des ligands phosphines, thiols et chlores sur les clusters a ensuite été réalisée. Nous avons cherché à discuter de la nature exacte des ligands, de l'influence du solvant ou encore de la charge du cluster/des ligands afin d'apporter des éléments utiles aux expérimentateurs. Sur ce point, l'étude théorique de l'adsorption d'un seul ligand nous a apporté des informations très utiles sur le mode d'adsorption, sur le transfert de charge possible cluster-ligand et sur l'influence de la nature initiale du ligand pour l'énergie d'adsorption en phase gaz ou en solvant. Les DOS obtenus sur ces systèmes sont possiblement comparables à des expériences XPS et les spectres UV ont été calculés. Des effets d'additivité et de coopérativité des ligands ont également été soulignés, ce qui s'avère intéressant pour la synthèse de nanoparticules d'or Janus notamment.

Des résultats préliminaires de dégradation de la RhB par les hétérostructures ont permis de soulever des problèmes de synthèses qu'il faut désormais résoudre pour utiliser de telles hétérostructures en photocatalyse. De même, l'activité catalytique de ces matériaux reste à évaluer. Une étude en DFT des hétérostructures et de l'adsorption du sel d'or sur les différentes faces de l'anatase seront réalisées à travers une nouvelle collaboration entre le LCMCP et le CPT.

Finalement, l'approche expérimentale et théorique combinées s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude fine de la surface de nanoparticules en relation avec ses propriétés photoélectroniques. En effet, il apparaît que la surface est d'importance pour la photocatalyse, les DSSC voire la catalyse. Cependant, aucune technique expérimentale isolée ne peut suffire à sa description. La démarche proposée dans cette thèse peut être adaptée à l'étude d'autres nanomatériaux dont une propriété impliquant sa surface est utilisée. Alors, la synergie d'approches en chimie expérimentale et chimie théorique est la clef d'une description complète du lien surface-propriété.

ANNEXES

Détermination par DRX de la composition des poudres TiO_2

Les résultats suivants sont issus des travaux de thèse d'Agnès Pottier (thèse UPMC, 1999). La proportion des différentes structures de TiO_2 formées a été déterminée par étalonnage interne à partir de mélanges de quantités connues de nanoparticules d'anatase, de rutile et de brookite.

- Le rutile est obtenu par thermolyse de TiCl_4 ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu HClO_4 5 mol.L^{-1} .
- La brookite (80%) et le rutile (20%) sont obtenus par thermolyse de TiCl_4 ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu HCl 3 mol.L^{-1} . La brookite est séparée du rutile par décantation.
- L'anatase est formé par thermolyse de TiCl_4 ($[\text{Ti}^{4+}] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu HCl 1 mol.L^{-1} en présence de Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} .

Les Figure A.1, A.2 et A.3 présentent le résultat des étalonnages. En abscisse est reporté le rapport des pourcentages des variétés de TiO_2 et en ordonnée, le rapport des aires calculées. Des résultats similaires (5% d'erreur) sont obtenus si l'étalonnage est effectué à partir de particules d'anatase commerciale, de brookite synthétisées par voie hydrothermale et de rutile obtenues par calcination à 1000°C de nanoparticules d'anatase précipitées à $\text{pH} \leq 5$. Ces courbes permettent, connaissant les aires des pics de diffraction des différentes structures de TiO_2 d'estimer leur pourcentage respectif dans nos échantillons.

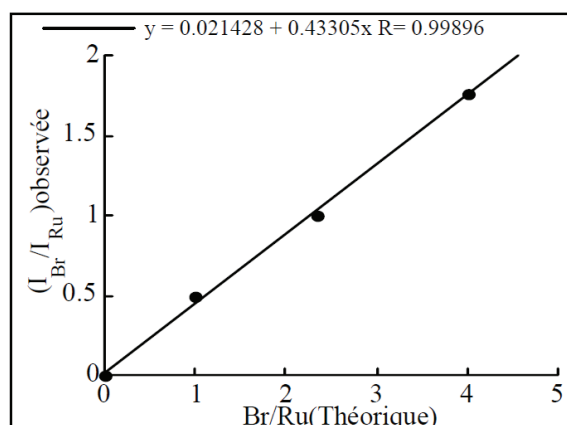


Fig. A.1. Rapport des aires des pics de diffraction (110) pour le rutile et (121) pour la brookite

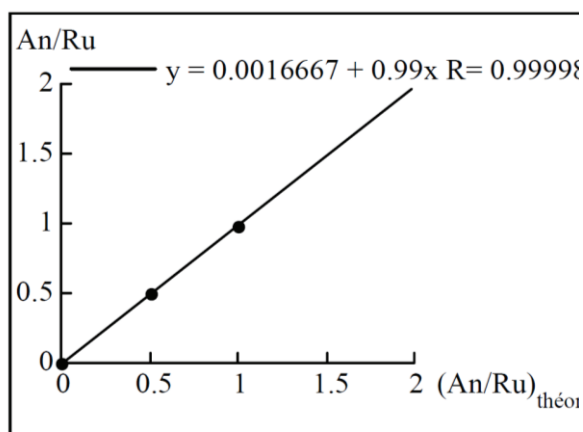


Fig. A.2. Rapport des aires des pics de diffraction [101] pour l'anatase et (110) pour le rutile

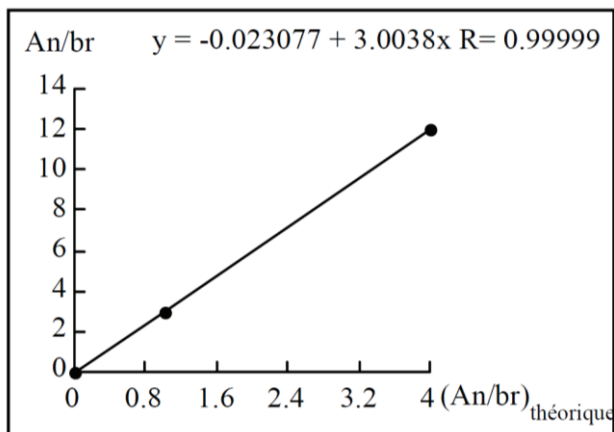


Fig. A.3. Rapport des aires des pics de diffraction (101) pour l'anatase et (121) pour la brookite

Mesure des gaps optiques

Les gaps optiques reportés Fig. A.4 des particules d'anatase ont été déterminés par réflectance diffuse selon les protocoles indiqués dans les publications 2 et 4.

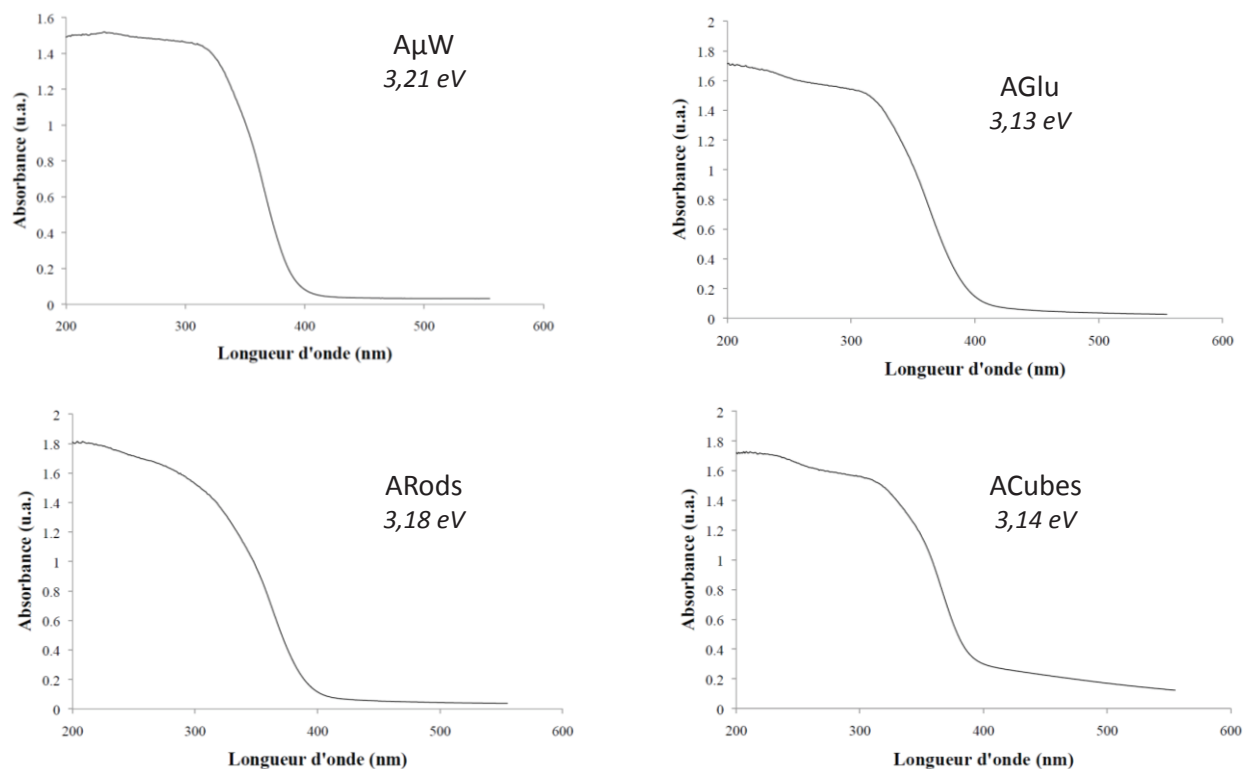


Fig. A.4. Gaps optiques des morphologies modèles d'anatase

Il est possible d'estimer les potentiels des BC et BV à partir des gaps optiques mesurés (Butler, M., Ginley, D. *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 228-232 (1978)).

Les potentiels de la bande de valence (E_{BV}) et de conduction (E_{BC}) au point de charge nulle ont été calculés à partir de la formule :

$$E_{BV} = \bar{\chi} - E_e + E_g/2$$

$$E_{BC} = \bar{\chi} - E_e - E_g/2$$

avec $\bar{\chi}$, la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des différents atomes composant le photocatalyseur, E_e l'énergie des électrons libres ($E_e = 4,5$ eV sur l'échelle d'hydrogène) et E_g la largeur de bande interdite du photocatalyseur. L'électronégativité de Mulliken d'un atome neutre est défini comme la moyenne arithmétique de l'affinité électronique (A_e) et de l'énergie d'ionisation (E_i) de l'atome : $\bar{\chi} = 1/2 (A_e + E_i)$. Les résultats sont rassemblés sur la Fig. A.5.

Cependant, le trop faible écart des potentiels ne peut expliquer des différences significatives de production de ROS à cause de la position des potentiels.

	AGlu	ApH6	ARods	ACubes
Largeur de la bande interdite	3,13	3,21	3,18	3,14
E_{BV} (eV)	-0,26	-0,30	-0,28	-0,26
E_{BC} (eV)	2,88	2,92	2,90	2,88

Fig. A.5. Estimation des potentiels de la BV et BC

Publications supplémentaires

- 1.1 **Photocatalytic TiO₂ Macroscopic Fibers Obtained Through Integrative Chemistry**
- 1.2 **Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO₂ Studied by Adsorption Techniques. 1. The Use of Gaseous Molecular Probes**
- 1.3 **Interplay of structural and electronic stabilizing factors in neutral and cationic phosphine protected Au₁₃ clusters**

Photocatalytic TiO₂ Macroscopic Fibers Obtained Through Integrative Chemistry

Natacha Kinadjian,^[a,b] Mickael Le Behec,^[c] Thierry Pigot,^[c] Fabien Dufour,^[d]
Olivier Durupthy,^[d] Ahmed Bentaleb,^[a] Eric Prouzet,^[b] Sylvie Lacombe,^{*,[c]} and
R  nal Backov^{*,[a]}

Keywords: Sol–gel processes / Titanium / Fibers / Nanorods / Photochemistry / Integrative chemistry

The photocatalytic properties of titanium dioxide depend not only on its electronic properties, but also on the material size and shape, which can increase interactions between the reactants and catalyst. Most studies to date show that reducing the particle size down to the nanoscale increases photocatalytic efficiency, as a result of a higher surface to volume ratio and because a larger proportion of the material is actually irradiated by light. We demonstrate that a multiscale shape design, which integrates surface roughness, particle shape, and 1D material processing and orientation, can favor photo-

catalytic properties in the solid–gas regime, especially mineralization (conversion into CO₂), when the hierarchical 1D orientation of the material is combined with unidirectional gas flow. Several materials with hierarchical structure were prepared and characterized. They have been tested for the photocatalytic mineralization of gaseous acetone and compared with commercial catalysts. Our study reveals that a suitable combination of multiscale design and optimization of the material orientation and gas flow favors high mineralization.

Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) is a typical n-type semiconductor and a widely used photocatalyst, which successfully eliminates pollutants in gas or liquid phases. Nanostructured TiO₂ exhibits superior photocatalytic activity compared to conventional bulk materials because of its high surface area to mass ratio, which makes it one of the most intensively researched substances in the past decade.^[1] The photocatalytic ability of TiO₂ was enhanced by preparing various morphologies of nanostructured TiO₂ including nanoparticles, nanofibers, nanostructured films or coatings, and nanotubes.^[2–4] In particular, a number of recent studies

have reported the fabrication of 1D TiO₂ photocatalysts.^[5–7] The large surface-to-volume ratio, enhanced adsorption of various reactants, and favorable morphology for increasing reactant–catalyst contact, are expected to improve the overall properties of these materials.^[8] Among the techniques developed for the fabrication of 1D TiO₂ nanostructures, electrospinning offers several advantages such as simplicity, process controllability, low production cost, and scalability for producing industrial quantities.^[9–12] However, one drawback of the electrospinning technique is that native fibers are randomly dispersed during the synthesis step, which results in a direct loss of unidirectionality at the macroscopic scale. It is expected that enhanced photocatalytic performance could result from synergy between the 1D hierarchical catalyst structure and optimized unidirectional gas flux in solid–gas photocatalytic experiments. The design of such a hierarchical anisotropy can be addressed through an integrative chemistry pathway, which allows for multiscale material processing.^[13] Material organization at the nanoscale can be controlled by structure-directing agents and soft chemistry processes, whereas organization at the micrometric scale can be successfully achieved by extrusion of organic–inorganic 1D nanocomposite fibers, as shown for the design and production of carbon nanotubes^[14] and vanadium oxide macroscopic composite fibers.^[15]

We studied how the specific 1D shape and orientation of TiO₂ at different scales can actually influence the photocatalytic properties, as a function of a unidirectional gas flow. Therefore, three sets of titania nanoparticles were synthesized, one set of nanorod particles and two different sets

[a] Centre de Recherche Paul Pascal, Université de Bordeaux, Office 115, UPR 8641-CNRS, 115 Avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France
Fax: +33-5-56845600
E-mail: backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr
Homepage: <http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/>

[b] Chemistry, ChemEng & Waterloo Institute of Nanotechnology, University of Waterloo,

200 University Avenue West, Waterloo (ON) N2L 3G1, Canada
[c] IPREM, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, Université de Pau et des Pays de l'Adour, H  lioparc-2 Av. du Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France
Fax: +33-5-59407622
E-mail: sylvie.lacombe@univ-pau.fr
Homepage: <http://iprem.univ-pau.fr/live/>

[d] Chimie de la Matière Condensée, UMR 7574 CNRS, Université Pierre et Marie CURIE, Collège de France, Bâtiment C, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201200731>.

of isotropic particles synthesized using two different surfactants. These particles were then extruded as nanocomposite fibers at different nanoparticle concentrations to generate five different sets of fibers with different properties. The surface topology of these fibers (specific surface area, roughness) was investigated and correlated with their photocatalytic degradation of gaseous acetone as well as their mineralization rate. Another experiment was conducted to demonstrate the influence of the orientation of the fibers regarding the gas flux direction.

The terminology used in the following paragraphs for the five sets of fibers synthesized is defined as: “initial TiO₂ sol concentration-surfactant used-TiO₂-PVA (for the fibers before calcinations, PVA = polyvinyl alcohol)”. For example, “4-TERG-TiO₂” represents a set of calcined fibers that has been made using a 4 wt.-% TiO₂ sol of isotropic nanoparticles synthesized with Tergitol as surfactant.

Results and Discussion

Fiber Generation Through Extrusion

The TiO₂ sols can be extruded as composite PVA-TiO₂ macroscopic fibers (Figure 1). Particle alignment during extrusion is limited because the shape factor of the TiO₂ particles is not large enough and the PVA chains do not adsorb strongly onto TiO₂ nanoparticles, as required to induce bridging coagulation.^[16] The absence of spontaneous coagulation allowed us to directly mix TiO₂ particles and PVA through homogeneous dispersions, in which PVA is used as a porogen agent that will create interparticle void spaces upon calcination.

The PVA-TiO₂ dispersions were spun upon injection in a saturated aqueous solution of sodium sulfate salt (Na₂SO₄), to induce the coagulation of the PVA chains by

a salt effect. This mechanism, which minimizes electrostatic repulsion, has been demonstrated for the spinning of neat PVA fibers.^[17] This process leads to the formation of fibers in which the TiO₂ particles are embedded within the coagulated PVA matrix. The extrusion process can be seen in parts a and b of Figure 1; the PVA-TiO₂ dispersion is extruded in a rotating beaker containing a saturated Na₂SO₄ solution. After extrusion, the fibers were extracted by hand (Figure 1, c), washed, and air dried. These as-synthesized nanocomposite macroscopic fibers are made of TiO₂ nanoparticles, PVA, and some remaining sodium salt with some degree of hydration. The elemental composition of the fibers was evaluated through C, Ti, and Na elemental analyses combined with thermogravimetric analysis (TGA, see Figure S1 for TGA curves), and their stoichiometry is given in Table 1.

Once these hybrid fibers had been synthesized we applied thermal treatment to promote TiO₂ nanoparticle crystallization and create interparticle void space.

Fiber Characterization

As explained within the Exp. Section, the TiO₂ nanorod synthesis immediately provides the TiO₂ anatase allotropic form (Figure S2a), and calcinations result only in the creation of interparticle void space through PVA calcination. Considering the other syntheses using TTAB and Tergitol, we employed thermally-assisted X-ray diffraction (XRD) to assess the evolution of the microstructure during thermal treatment (Figure 2). The 2 θ window for the experiment was set between 22–32°, as the [101] and the [110] diffractions peaks of the anatase and rutile phases, respectively, are close enough to be followed simultaneously in this range.^[18] In their ambient temperature (25 °C) XRD patterns, TTAB-TiO₂-PVA and TERG-TiO₂ have organic dif-

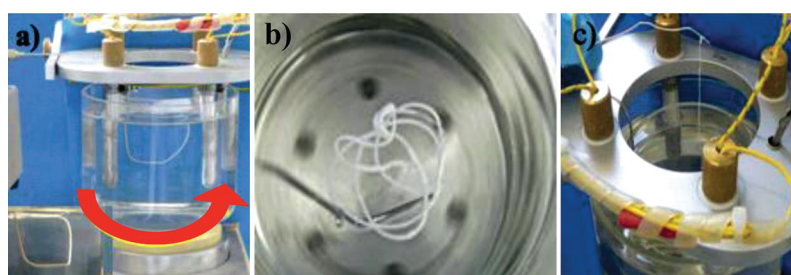


Figure 1. The generation of TiO₂ fibers by extrusion. (a) Extrusion process, the bottom figure focuses on the needle out-flow. (b) View from above once extrusion has been performed. (c) Manual extraction of fiber from the beaker. The red arrow indicates the rotational beaker.

Table 1. Elemental analyses of the uncalcined hybrid TiO₂ fibers and their resulting stoichiometry.

Fibers	Weight found [%]					Weight calculated [%]			Stoichiometry
	C	Ti	Na	H ₂ O	C	Ti	Na	H ₂ O	
2.5-TiO ₂	35.5	9.4	5.1	3.6	36.3	10.1	5.7	3.6	(TiO ₂) ₁ (PVA) _{9.8} (Na ₂ SO ₄) _{0.8} •1.3H ₂ O
4-TTAB-TiO ₂ -PVA	24.2	11.4	8.2	3.4	27.6	12.5	9.7	4.1	(TiO ₂) ₁ (PVA) ₆ (Na ₂ SO ₄) _{1.1} •1.2H ₂ O
10.5-TTAB-TiO ₂ -PVA	17.4	18.4	10.7	2.9	19.6	19.8	11.8	3.5	(TiO ₂) ₁ (PVA) _{2.7} (Na ₂ SO ₄) _{0.85} •0.65H ₂ O
4-TERG-TiO ₂ -PVA	31.7	11.2	4.6	4.1	33.7	12.3	5.9	5.1	(TiO ₂) ₁ (PVA) _{7.5} (Na ₂ SO ₄) _{0.68} •1.5H ₂ O
10.5-TERG-TiO ₂ -PVA	18	18	9.9	3.2	20.3	20.5	11	3.9	(TiO ₂) ₁ (PVA) _{2.7} (Na ₂ SO ₄) _{0.76} •0.7H ₂ O

fraction peaks that vanished when the temperature reached 400 °C. We note that contrary to the diffractogram of the TTAB-TiO₂-PVA fibers, the diffractogram of the TERG-TiO₂-PVA fibers does not show any broad peaks representative of the [101] anatase Miller index at room temperature. When the temperature of the thermal treatment increases, all the diffraction peaks of the organic matter vanish and the monophasic anatase peak becomes sharper from 100–600 °C. We also notice a shoulder on the anatase [101] diffraction, which disappears at 700 °C in both cases. This diffraction peak is certainly due to sodium sulfates (present within the starting composite fibers) or sodium oxide (Table 1).

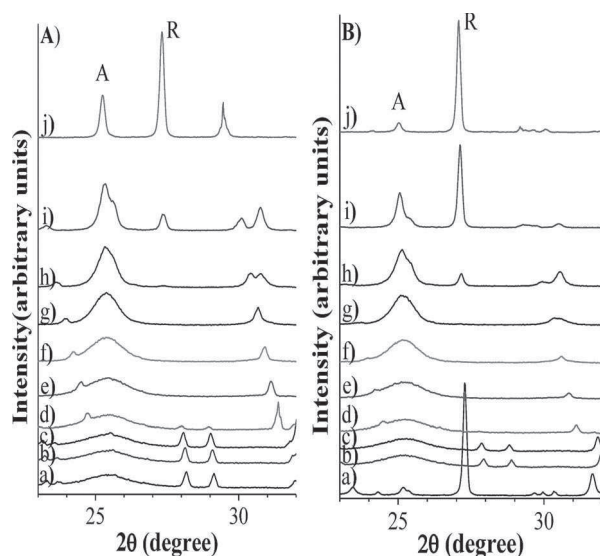


Figure 2. XRD patterns at different temperatures. (A) 4-TTAB-TiO₂-PVA fibers, (B) 4-TERG-TiO₂-PVA fibers at 25 °C (a), 100 °C (b), 200 °C (c), 300 °C (d), 400 °C (e), 500 °C (f), 600 °C (g), 700 °C (h), 800 °C (i), and 900 °C (j). A: anatase; R: rutile.^[18]

To validate this hypothesis, we performed the same thermally-assisted diffraction experiment with dried powder used to generate the starting TTAB-TiO₂ and TERG-TiO₂ sols, without the addition of Na₂SO₄. As observed (Figures S2b and S2c), the abovementioned shoulder is absent from the full set of diffractograms. This confirms our hypothesis, in which the brookite allotropic phase is not considered. Above 600 °C, and up to 900 °C, the allotropic transformation from anatase to rutile occurs for both TTAB-TiO₂ and TERG-TiO₂ inorganic fibers and leads to a biphasic rutile/anatase material. As the temperature-programmed XRD (TP-XRD) experiments were monitored at 2 °C per minute, we kept this ramp value for treating the fibers at 450 °C (2 °C min⁻¹ heating rate) for 6 h to fully calcine the organic counterpart of the starting composite fibers while promoting monophasic anatase crystallization. SEM analyses allowed us to visualize the distribution of particles and pores after this thermal treatment (Figure 3).

We observe that the diameter of the fibers varies with the initial concentration of the inorganic phase in the extruded sol. When the concentration in TiO₂ increases from 2.5 wt.-% (Figure 3, a) to 4 wt.-% (Figure 3, c–e), then 10.5 wt.-%

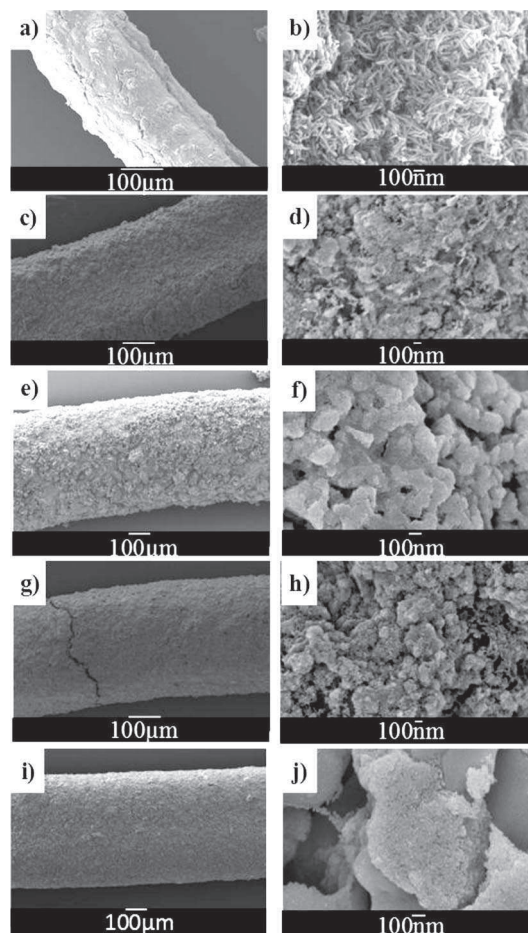


Figure 3. SEM images of the different thermally treated TiO₂ fibers: 2.5-TiO₂ fiber (a) and (b), 4-TTAB-TiO₂ fiber (c) and (d), 10.5-TTAB-TiO₂ fiber (e) and (f), 4-TERG-TiO₂ fiber (g) and (h) and 10.5-TERG-TiO₂ fiber (i) and (j).

(Figure 3, g–i), the diameters also increase from 230, to 350, and finally 500 μm, respectively. This evolution is the result of the variation in the sol viscosity, resulting from the particle concentration, which balances the shear applied over the extruded jet. Regarding the 2.5-TiO₂ fiber, the final diameter can be also relevant to a shape effect from the needle-like TiO₂ particles, as already reported for macroscopic vanadium oxide fibers.^[15b]

However, it appears that the TiO₂ needles are randomly positioned within the fiber core, which precludes a similar shear-thinning effect. A close observation of the fiber surface (Figure 3, b, d, f, h, j) also reveals also the interparticle porosity ranks within the mesoporosity range (above 2 nm), according to the IUPAC nomenclature.^[19]

The porosity was studied by nitrogen adsorption on calcined fibers (Figure 4, a–e).

All materials exhibit a rather straight adsorption curve, which can be described as a mix of type II–IV isotherms, and a broad pore size distribution in the mesoporous range. Almost no hysteresis is observed. The lack of steep adsorption at $P/P_0 < 0.05$ indicates that the fibers are not microporous. Notably, the nitrogen isotherm of the 2.5-TiO₂ fibers differs slightly from the others at high P/P_0 values

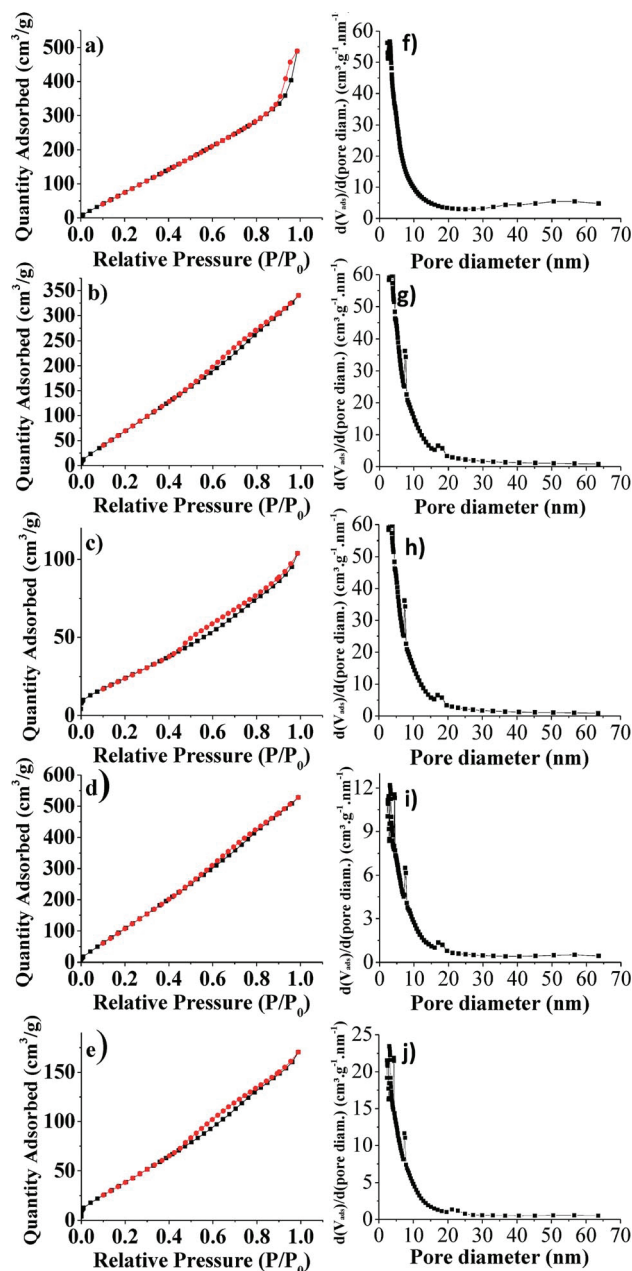


Figure 4. Nitrogen physisorption experiments. Black filled squares denote adsorption curves, red filled circles denote desorption curves. (a) 2.5-TiO₂, (b) 4-TTAB-TiO₂, (c) 10.5-TTAB-TiO₂, (d) 4-TERG-TiO₂, (e) 10.5-TERG-TiO₂ fibers. Pore size distribution deduced from nitrogen adsorption curves: (f) 2.5-TiO₂ fibers, (g) 4-TTAB-TiO₂, (h) 10.5-TTAB-TiO₂, (i) 4-TERG-TiO₂, and (j) 10.5-TERG-TiO₂ fibers.

(above 0.9), and the hysteresis is still small but more pronounced than for the other samples. We explain this feature as a result of the aggregation of anisotropic particles in bunches that can contribute to bottleneck porosity. The pore-size distribution (Figure 4, h–j), calculated with the Barret–Joyner–Halenda (BJH) equation from the desorption curves, indicates that the pore sizes are between 6 nm and 15 nm.^[19] The specific surface area of the titanium dioxide fibers are displayed in Table 2. All surface areas are

relevant to mesoporosity. The specific areas range from 100 to 700 m² g^{−1}. Lower surface areas are obtained for the fibers synthesized with the highest titanium oxide weight (10.5 wt.-%). In parallel, we analyzed the surface roughness of these materials, as this feature can be an important factor in photocatalysis for an optimized interaction between the pollutants and the catalyst. This analysis was carried out by using the nitrogen adsorption curve and calculating the surface fractal dimension *D_s*, taken as a descriptor of the surface roughness (Figures 5 and S3).

Table 2. Specific surface area of the as-synthesized TiO₂ fibers obtained through nitrogen physisorption experiments.

Fibers	BET surface ^[a] m ² g ^{−1}	BJH surface ^[b] m ² g ^{−1}	Total pore volume mL g ^{−1}	<i>D_s</i> (surface roughness)
2.5-TiO ₂	520	450	0.76	2.37
4-TTAB-TiO ₂	430	412	0.53	2.3
10.5-TTAB-TiO ₂	106	120	0.16	2
4-TERG-TiO ₂	700	652	0.82	2.31
10.5-TERG-TiO ₂	190	214	0.26	2.095

[a] Brunauer–Emmett–Teller surface area. [b] BJH surface determined from the desorption curves.

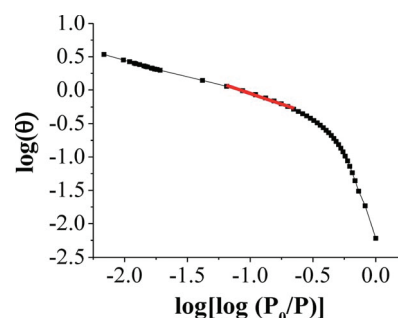


Figure 5. Surface fractal analysis of 2.5-TiO₂ fibers obtained from the adsorption curve of the isotherm (the surface fractal analysis of the other types of fibers are presented in Figure S3).

We see in Table 2 that *D_s* becomes closer to 2 as the TiO₂ content increases. This is especially true for 10.5-TTAB-TiO₂, which has a flat surface (*D_s* = 2). We assume that increasing the percentage of inorganic matter within the starting sol favors the stacking of the titania particles during the drying process, and increases the efficiency of sintering during the thermal treatment, which results in both lower porosity and surface roughness.

We ran XPS studies to probe the chemical composition of the different fibers. Indeed, it was important to check if the 450 °C thermal treatment applied to the fibers had allowed us to remove all carbon residues for a better photocatalytic effect, because XRD (Figure 2) demonstrated that the temperature cannot be increased indefinitely without inducing the anatase-to-rutile transformation. This is a major drawback because rutile is less effective than anatase for photocatalysis. The qualitative results of the XPS experiments are displayed in Figure 6. Survey spectra were taken (Figure 6, a) and the presence of titanium, oxygen, sulfur, carbon, and sodium was evidenced. Specific binding energy

values are reported (Figure 6, b–f). The presence of Ti $2p_{1/2}$ (464.5 eV) and Ti $2p_{3/2}$ (458.8 eV) peaks associated with Ti^{4+} is evidenced in Figure 6 (b).^[20]

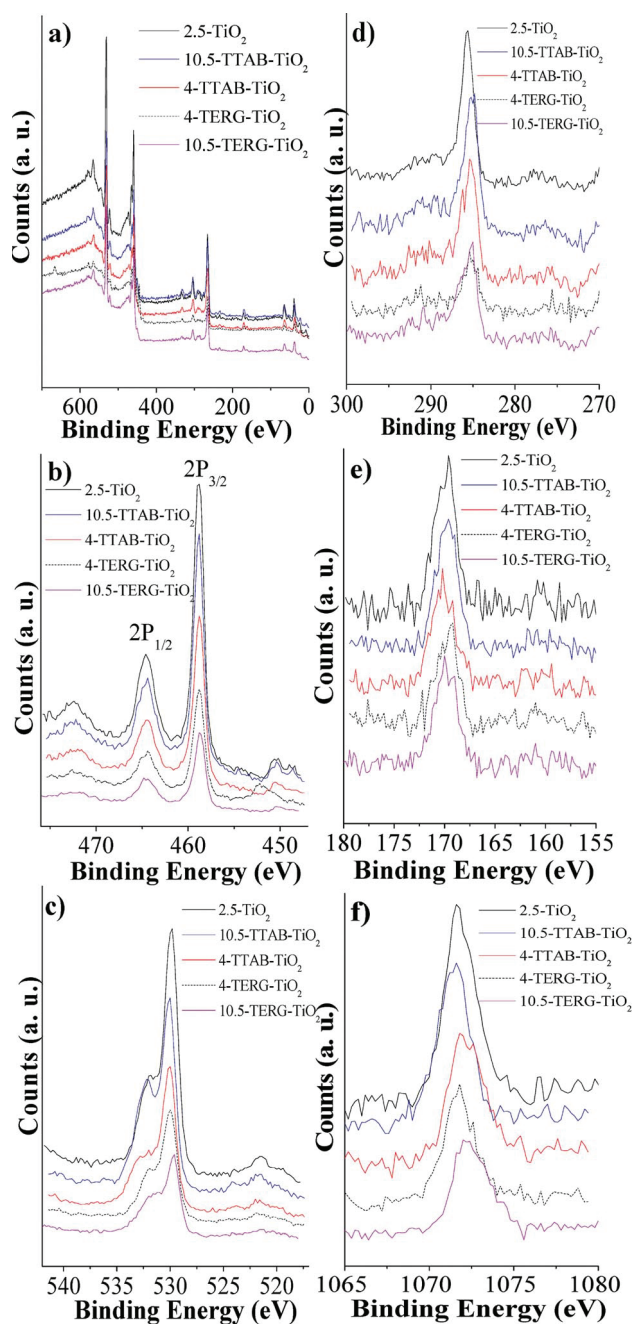


Figure 6. XPS spectra of the TiO_2 macroscopic fibers. (a) Survey spectra in the range 0–700 eV, (b) spectra focused on the Ti 2p region, (c) spectra focused on the O 1s region, (d) spectra focused on the C 1s region, (e) spectra focused on the S 1s region, (f) spectra focused on the Na 1s region. We note that the Na 1s spectra is out of range the shown in (a); the relative survey spectra from 700 eV to 1150 eV can be seen in Figure S4.

Figure 6 (c) focuses on the O 1s binding energy at 529 eV (lattice TiO_2 oxygen atoms) with a shoulder centered at 532 eV. This latter feature is due to the presence of OH surface groups and possibly adsorbed water. Figure 6 (d), centered on the C 1s range (binding energy 290–283 eV), was

Gaussian-deconvoluted to establish the presence of several carboxyl groups (Figure 7, f). Figure 6 (e) centered at the S 1s binding energy (170 eV) reveals the existence of remaining sulfate groups. Figure 6 (f) is associated with the Na 1s peak (binding energy 1071 eV). The atomic distribution through the fiber thickness was also measured by coupling XPS with Ar ion sputtering. The evolution of the atomic composition as a function of the fiber depth (Figure 7, a–e) demonstrates that the fiber composition varies within a first surface shell, namely, from the fiber surface down to 12 nm, and in the subsurface region of the fiber (from to 12–40 nm). The carbon concentration is high (25%) at the

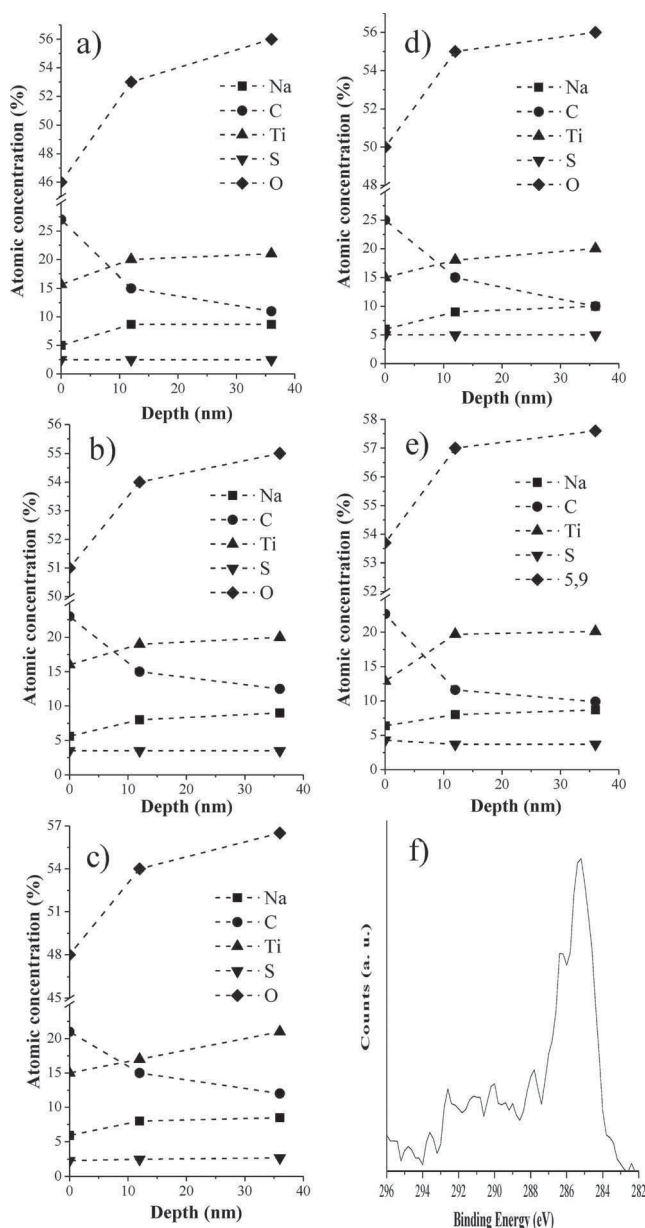


Figure 7. Surface atomic concentration extracted from X-ray photoelectron spectrum (XPS): (a) 2.5- TiO_2 , (b) 4-TTAB- TiO_2 , (c) 10.5-TTAB- TiO_2 , (d) 4-TERG- TiO_2 , (e) 10.5-TERG- TiO_2 fibers. Example spectra for the C 1s peak obtained for the 10.5-TTAB- TiO_2 fiber (pass energy 40 eV) (f).

surface and decreases down to 10–15% at 12 nm from the surface, followed by a steady reduction to 10–12% at 40 nm from the surface.

Large C1s peaks (Figure 7, f) demonstrate that carbonate and other carboxyl groups are present at the fiber surface. This excess carbon concentration should result from carbon residues still remaining after the thermal treatment at 450 °C. As the carbon concentration decreases from the outer to the inner surface, all the other relative atomic concentrations increase, except for those of sulfur and sodium, which have a constant atomic concentration profile.

The diffuse reflectance UV spectra (DRUV) of the as-prepared and calcined fibers are shown in Figure 8. The calcined fibers were also ground and sifted through a 90 μm mesh to remove the particle-size-dependent scattering coefficients of the various fibers (Figure 8, b) because, as noted in the Experimental Section, the Kubelka–Munk function $F(R)$ is related to both the absorption coefficient k of a porous solid and to its scattering coefficient s (depending on the size of the particles).

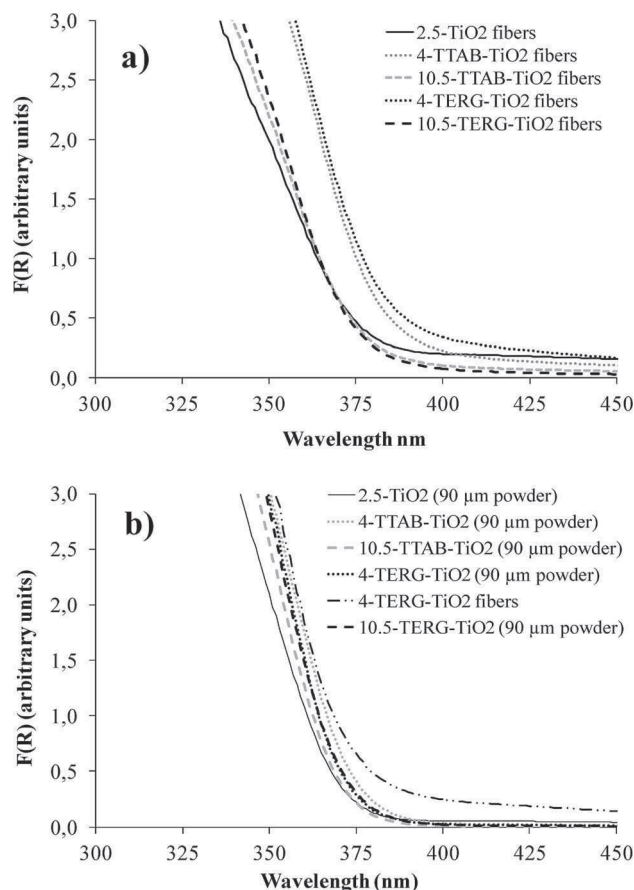


Figure 8. Diffuse reflectance UV spectra of (a) as-prepared fibers, (b) ground and sifted (90 μm) powdered fibers.

In Figure 8 (a), the DRUV spectra of the as-prepared 4 and 10.5% fibers showed a redshift from the 10.5 to the 4% fibers. As this shift is no longer observed when the particle size is reduced to 90 μm (Figure 8, b) for all these samples with the same composition (and thus same extinction coefficient), it was assigned to a significantly different scattering

coefficient, in agreement with the very different diameters of the fibers (350 μm for 4-TTAB-TiO₂ and 4-TERG-TiO₂ fibers and 500 μm for 10.5-TTAB-TiO₂ and 10.5-TERG-TiO₂ fibers). From Figure 8 (a and b), a significantly different size between the as-prepared 4-TTAB-TiO₂ and 4-TERG-TiO₂ fibers on one hand and 10.5-TTAB-TiO₂ and 10.5-TERG-TiO₂ fibers on the other hand is deduced, as when the particle size was reduced to 90 μm , the previously redshifted spectra of the 4 wt.-% fibers were now similar to those of the 10.5 wt.-% fibers with the same composition (and absorption coefficient). Therefore, we assign the slight shift to longer wavelength of the spectra of the 4 wt.-% as-synthesized fibers to a difference in their scattering coefficient and not to a chemical influence of the organic carbon content on their band gap. This result is in agreement with the previous SEM determination of the diameter of the fibers: 350 μm for 4-TTAB-TiO₂ and 4-TERG-TiO₂ fibers and 500 μm for 10.5-TTAB-TiO₂ and 10.5-TERG-TiO₂ fibers. The comparison with 2.5-TiO₂ fibers is more difficult because no surfactant was used in this case, which possibly affected the absorption coefficient. Figure 8 (b) also indicates that there is no obvious shift towards the visible region for these carbon containing materials as the spectra of all the powders display a similar absorption edge at ca. 380 nm, which corresponds to 3.25 eV ($1240/\lambda$), a typical value for TiO₂ nanostructured materials. We probed the influence of the hierarchical morphogenesis of TiO₂ materials (1D micrometric fibers, isotropic or needlelike particles, surface roughness) on their photocatalytic performances at different scales.

Fiber Photocatalytic Performances

Two geometries were investigated during the photocatalytic tests (Scheme S1): (i) the fibers were aligned along the gas flow direction in a reactor; (ii) the fibers were glued on a glass slide so that their main axis was perpendicular to the gas flow. This last configuration is labeled “Fakir fibers”.

Specific photocatalytic home-made Pyrex reactors were introduced in the gaseous acetone circulating loop: the cylindrical reactor 1a containing a Pyrex canister was designed to test the fibers with a parallel gas flow, whereas the planar reactor 1b containing the “Fakir fibers” was designed to test the fibers with a perpendicular gas flow. The flow rate of the circulating 15% relative humidity (RH) synthetic air was 3.3 L min^{−1} over the photocatalytic media, corresponding to an air velocity of 0.7 ms^{−1} in reactor 1a and 0.15 ms^{−1} in reactor 1b. Acetone was chosen to test volatile organic compound (VOC) decomposition because its photocatalytic mineralization is well documented.^[21–23] In a first step, the photocatalytic device and the reaction conditions were settled with commercial TiO₂ fibers (Quartzel PCO, Saint-Gobain Quartz) in the same configuration (1a and 1b reactors). The performances of the TiO₂ fibers were then compared to those of this commercial material under identical conditions (activation step under irradiation without acetone, flow rate, RH, temperature, acetone con-

centration). Complementary experiments were performed with the 90 μm powder from the ground 10.5-TERG-TiO₂ fibers and the commercial powder "TiO₂ P25 EVONIK" was used as a reference material. These two types of powder were deposited as slurries on the Pyrex canister in reactor 1a (11.8 mg of the ground fibers and 1.7 mg of the TiO₂ P25 EVONIK). The evolution of the acetone concentration and percentage mineralization vs. time are presented in Figure S5 for reactor 1a and Figure S6 for reactor 1b. Percentage mineralization is defined as the ratio of moles of CO₂ evolved to the theoretical moles of CO₂ evolved, which is three times the number of moles of degraded acetone. It should be emphasized here that the comparison between these media is not obvious because i) it was impossible to use the same mass of media given their various shapes (powders, free or glued fibers, fabric) and availability, ii) the composition of Quartzel is unknown, iii) their position in the reactors was not comparable and thus the photon flux on the media was not identical. Accordingly the amount of absorbed photons per milligram of TiO₂, which is the significant parameter, cannot be compared. In Figure 9, the results are given in parts per million by volume (ppmv) of acetone degradation per gram of media relative to % mineralization after 400 min irradiation. The main result is that all the fibers show photocatalytic properties as they degraded and mineralized acetone (Figure 9) when settled in both reactors 1a and 1b.

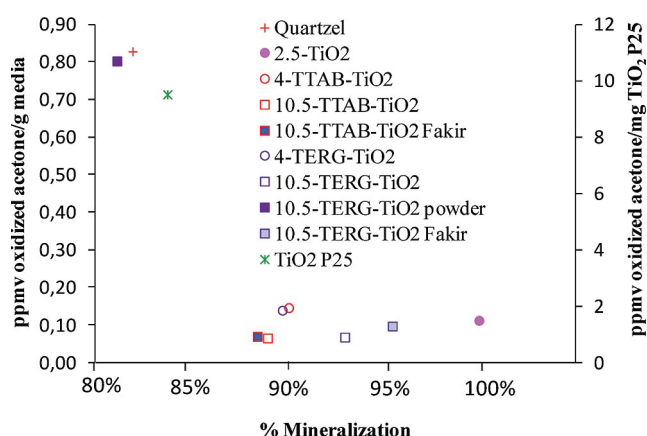


Figure 9. Comparison between acetone degradation (ppmv)/g media relative to % mineralization after 400 min irradiation for the five types of fibers, powdered 10.5-TERG-TiO₂ fibers, Quartzel, and TiO₂ Evonik P25 powder. Gaseous acetone irradiated at 366 nm in reactor 1a (RH 15%, temperature 22 ± 2 °C, initial acetone concentration 45 ppmv, air flow rate 3.3 L min⁻¹). Comparison with the results with Fakir fibers in reactor 1b are also given. Evolution of acetone and CO₂ concentrations vs. time are given in Figures S5 and S6.

The commercial materials (Quartzel and TiO₂ P25) have a higher degradation rate, especially if the amount of media is taken into account (Figure S5c), which is not surprising because our fibers are too thick to allow a high light penetration. Nevertheless, we observe that our fibers exhibit a higher mineralization rate (88–95% degradation of acetone into CO₂) than those of the commercial products (82–84%) after 400 min irradiation (Figure 9). It should be noted that

the mineralization rate slightly decreased with time for TiO₂ P25, whereas it increased with time for Quartzel but remained roughly constant for all the prepared fibers (Figure S5b). In both reactors, no byproducts were detected within the sensitivity of the analytical device ($\delta = 0.1$ ppmv), and high (80–95%) but not complete mineralization was achieved. We assume that any byproducts, if formed, were adsorbed on the fibers or reactor walls. We note also that the 10.5-TTAB-TiO₂ fibers with the lowest surface roughness ($D_s = 2$) exhibited the lowest percentage of mineralization in both reactor configurations. Thereby, we can assume that the surface roughness allows a better absorption of the pollutant, which leads to a higher residence time on the fibers and so to a higher mineralization rate. The 2.5-TiO₂ fibers were found to be the less efficient in terms of acetone degradation ($\delta = 0.11$ ppmv) but the most efficient in term of mineralization percentage (100%). No significant improvement in acetone degradation was observed with the 4-TTAB-TiO₂ fibers, which achieved only 0.15 ppmv acetone degradation after 400 min with a mineralization percentage of ca. 90%. With 10.5-TERG-TiO₂ and 4-TERG-TiO₂ the acetone degradation is of the same order of magnitude, with higher efficiency for the Fakir relative to fibers with 90–95% mineralization. These results confirm that the initial size of the fibers (several hundreds of microns) do not allow for complete access of light to the titania but the higher level of mineralization supports the concept of a higher residence time for the acetone byproducts leading to a better mineralization. In addition, the slightly weaker efficiency of the 10.5-TTAB-TiO₂ material can tentatively be assigned to the lack of surface roughness compared with the other materials. This factor was checked by comparing the 10.5-TERG-TiO₂ fibers (degradation: 0.07–0.23 ppmv, mineralization: 93–95% for the fibers and Fakir respectively) with the same fibers crushed and sieved at 90 μm (11.8 mg deposited onto the walls of the canister). The results obtained with the crushed fibers (degradation: 81 ppmv; mineralization: 80%) demonstrate that the degradation is improved by the surface effect due to better irradiation, but the mineralization is reduced because of the disappearance of the shape factor that allowed for a higher residence time.

Conclusions

PVA/TiO₂ macroscopic fibers can be prepared through original integration between sol–gel process, extrusion and salt-induced flocculation. Upon calcination at 450 °C in air, stable macroscopic fibers made of anatase nanoparticles are generated. Although fragile, these mineral fibers can be manipulated and keep their structural integrity even after catalytic tests under gas flow. The abovementioned macroscopic shaping method allows the generation of fibers that can be used either under coaxial flux photocatalysis experiments with gaseous acetone (fiberlike method) or where the cut fibers are presented perpendicular to the substrate flux (Fakir-like method). The thermal treatment allows the creation of some mesoporosity by burning the original PVA matrix,

but XPS experiments reveal that there are still carbon residues present after calcination both on the TiO₂ fiber surface and in a subsurface level down to 40 nm. During the activation step (irradiation of the media in humid air without acetone introduction), these carbon residues evolve a small amount of CO₂. Photocatalytic acetone mineralization was also demonstrated at the gas–solid interface. The comparison of reaction kinetics with commercial media is not possible because of the different mass, shape, and photon absorption of the media. However, a higher mineralization percentage is achieved with the fibers than with commercial Quartzel fabric, especially with 10.5-TERG-TiO₂ fibers. As mentioned before, we used the photocatalytic tests to tentatively identify the influence of hierarchical structural parameters (fiber shape, particle shape, surface roughness) on the photocatalytic efficiency of titania. It is obvious that the overall size of our materials cannot allow them to compete, at this stage, with optimized commercial catalysts. However, this study allowed us to understand the influence of structural factors on custom-made materials, which will be used in the future to optimize their photocatalytic efficiency. We have identified two main issues that need to be considered for optimizing the photocatalytic properties of the as-synthesized fiber. First, it will be important to minimize the amount of carbon content while maintaining the anatase phase during the thermal treatment. Increasing the temperature of the thermal treatment is detrimental as some rutile phase will be formed. The second main issue is to optimize the light access by reducing the diameter of the TiO₂ fibers. Even though these materials exhibit a high surface area (up to 700 m² g^{−1}), the light access is limited by natural screening. We have demonstrated that the powdered fibers exhibit higher photocatalytic properties than the native fibers, and this result supports the need for a solution to the two issues listed above. Grinding exposes fresh titania surfaces and allows for better light access as a result of smaller particle sizes.

Experimental Section

Materials: Titanium isopropoxide, HCl (37 wt.-%), tetradodecylammonium bromide (TTAB), triethanolamine, ethylenediamine, polyvinyl alcohol (PVA, *M_w* = 120000, hydrolyzed, 87–89%), HNO₃, NaOH, NH₄OH, and Na₂SO₄ were purchased from Aldrich and used as received. HNO₃ (3 M) and NaOH (1 M) were diluted to the desired concentration with deionized water.

Syntheses

TiO₂ Nanorods: The synthesis of TiO₂ nanorods was inspired by Sugimoto et al.^[24] Typically, titanium isopropoxide (20.7 mL) was mixed with triethanolamine (20.1 mL) whilst stirring, and the resulting solution was divided and poured into three closed flasks. Each flask was filled with deionized water to 30 mL total volume, followed by the addition of ethylenediamine (1.4 mL). Finally, deionized water was added whilst stirring to a volume of 100 mL, and a first aging leading to gel formation was carried out by heating the closed flasks in an oven at 100 °C for 24 h. The resulting solutions were poured into Teflon[®]-lined autoclaves for a second aging step at 140 °C for 72 h to nucleate and grow titania particles. The

suspensions were cooled down. The final suspensions were successively centrifuged at 17000 rpm for 25 min, and washed with the following liquids: deionized water, HNO₃ (3 M), deionized water, ethanol, NaOH (1 M), deionized water, HNO₃ (3 M), and deionized water.

TiO₂ Spherical Particles: Typically, a HCl solution (5 mL, 37 wt.-%) was first added to a TTAB solution (50 mL, 15 wt.-%). Ammonia was added until the pH of the solution was 1.8. Titanium isopropoxide (6.4 mL) was then slowly added whilst stirring, and the solution was left at room temperature. A slurry-like white precipitate formed after several hours, which was recovered after full evaporation. The resulting powder was washed several times with deionized water until no foaming from the remaining surfactant was observed. Another synthetic path has been developed with a solution of a nonylphenol ethoxylate nonionic surfactant (Tergitol NP-10, 50 mL, 15 wt.-%) in place of TTAB, all synthetic parameters were unchanged.

TiO₂ Fibers Prepared by Co-Extrusion: First, aqueous suspensions of TiO₂ were prepared from the dry extracts and adjusted to 2.5 wt.-% for titania nanorods, and 4 wt.-% and 10.5 wt.-% for spherical particles prepared with Tergitol and TTAB, respectively. Solid PVA was then added to the solution whilst stirring at 90 °C (1.2 g of PVA per 10 mL of solution). This solution was stirred for 1 h until the PVA was fully dissolved and then cooled down to room temperature. The fibers were generated by needle injection (spinneret diameter of 300 μm) of the PVA/TiO₂ sols into a rotating bath (25 rpm) containing a saturated salt solution of Na₂SO₄ at 45 °C. The extrusion speed was set at 40 mL h^{−1}, and the flux was maintained tangential to the rotation axis of the beaker in order to promote a pseudo-coaxial flux at the external part of the syringe hole. Upon completion of the extrusion process, the TiO₂/PVA fibers were meticulously taken out of the beaker by hand and allowed to dry in air. Finally, the fibers were washed once in water to remove the excess salt.

TiO₂ Fibers Sintering: The as-synthesized fibers were then sintered at 450 °C for 6 h to remove the organic part while promoting crystallization. Overall, five different inorganic fibers were prepared and labeled hereafter X-Y-TiO₂, in which X is the wt.-% of particles for the sol used and Y the nature of surfactant. Thereby, the fibers compared are named 2.5-TiO₂, 4-TTAB-TiO₂, 10.5-TTAB-TiO₂, 4-TERG-TiO₂, and 10.5-TERG-TiO₂.

Characterization: Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed with a JEOL 6700F microscope, which is a high resolution model equipped with a cold cathode field emission gun. The working voltage was set to 10 or 5 kV. The specific surface areas and pore characteristics at the mesoscale were measured by using a nitrogen adsorption method with a Micromeritics ASAP 2010 instrument. The samples were outgassed at 150 °C under vacuum for 12 h before the measurement. The material roughness was evaluated from the determination of the fractal surface dimension (*D_s*), which can be deduced from the nitrogen isotherm adsorption curves. *D_s* was calculated according to the procedure described previously.^[25] The experimental adsorption isotherm is modified according to Equation (1)

$$\theta = K[\log(P_0/P)]^{-\nu} \quad (1)$$

where $\nu = 3 - D_s$, θ is the relative adsorption calculated by normalizing the curve with the highest adsorption value, K is a constant, and D_s is the surface fractal dimension that we are looking for. An easy way to obtain D_s is to convert Equation (1) to Equation (2).

$$\log(\theta) = \log(K) - \nu \log[\log(P_0/P)] \quad (2)$$

D_s is deduced from the slope of the line, and it must vary between 2 (flat surface) and 3. Any value higher than 2 describes an increasing surface roughness. The adsorption range to be used for this analysis has to be taken within the partial pressure range $0.05 < P/P_0 < 0.3$ and limited below the Kelvin condensation step that corresponds to the pore filling.^[26] The crystalline structure of TiO_2 was characterized by XRD with a PANalytical X'pert MDP diffractometer with a Bragg–Brentano θ – θ geometry diffractometer, equipped with a back graphite monochromator and an Anton Paar HTK16 chamber ($\text{Cu-K}\alpha$ X-ray, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, 40 kV working voltage, 50 mA working intensity). Thermogravimetric analyses (TGA) were performed with a Setaram TAG-16 instrument in air using a heating rate of 5°C min^{-1} . The diffuse reflectance spectra in the UV/Visible range (DRUV) were measured at room temperature with a double beam Cary 5000 spectrophotometer equipped with an 11 cm diameter integrating sphere and a home-made powder holder. The diffuse reflectance spectra were corrected against a white standard (Teflon®, 55 microns, Aldrich). Light penetration was modeled with the Kubelka–Munk model that describes the light penetration in porous media with only two parameters: an absorption coefficient, k , and an isotropic scattering coefficient, s (both have units cm^{-1}).^[27]

The photocatalytic mineralization of gaseous acetone was performed in a specially designed batch reactor, based on a PTFE circulating loop into which a photoreactor (1, Scheme S1) was inserted. The gas circuit consisted of a 17 L thermo-regulated Pyrex reservoir tank (2, Scheme S1) connected to a Kel-F circulating pump (3, Scheme S1), the flow-rate of which may be controlled by a flow meter (4, Scheme S1). In order to limit gas heating, thermo-regulated columns (6 and 7, Scheme S1) were inserted at the pump outlet and inlet. The reservoir tank was equipped with a manometer and a temperature/hygrometry probe to record the circulating gas temperature and relative humidity all along the experiment. The whole device was thermoregulated with a water bath (5, Scheme S1). The gas was automatically and periodically sampled through a pump (10 L min^{-1}) to a Varian 3800 GC equipped with a flame ionization detector [FID, for volatile organic compound (VOC) monitoring] and a methanizer for CO_2 detection. Two different photoreactors were used in these experiments. The cylindrical photoreactor 1a was a thermoregulated Pyrex column, in which a Pyrex canister (inner diameter 10 mm) containing the photocatalytic fibers was inserted. The air flow velocity was ca. 0.7 m s^{-1} when the flow meter was set at 3.3 L min^{-1} . The planar reactor 1b, designed for the “Fakir fibers”, was made of two parts: the first is a cylindrical Teflon® support (10 cm diameter), on which a 3 cm wide and 1.2 cm high trench has been cut, and the second part is a glass cylinder with two connections for air entry and exit. The Pyrex cover on the Teflon® support is adjustable and can be moved close to the media so that the air flux is perpendicular to the media and is forced over it. This reactor was not thermoregulated. As the section of the trench is $12 \times 30 \text{ mm}$, the actual flow speed over the sample was 0.15 m s^{-1} when the flow meter was set at 3.3 L min^{-1} . The photoreactor (1a or 1b) was irradiated with four fluorescent tubes (Philips TL8W) with emission maximum at 366 nm. Their UVA intensity of 3.2 mW cm^{-2} was measured with an International Light ILT900 Spectroradiometer through the glass cover of reactor 1b (Figure S7). The radiation actually received by the photocatalytic fibers in reactor 1a was reduced by the absorption of the two Pyrex walls of the thermoregulated jacket of the reactor and the Pyrex canister containing the fibers. The photocatalytic activity of our samples was compared with Quartzel PCO (Saint-Gobain

Quartz) under strictly identical conditions (reactor, lamps, flow rate, RH, initial acetone concentration). Quartzel (24.8 mg) and laboratory-made fibers (30.7–108.6 mg), were tested in the canister reactor 1a. A second comparative test was run in reactor 1a to compare the most efficient of the powdered samples (10.5-TERG- TiO_2 , 1.7 mg), with a commercial nanocrystalline anatase (P25 from Evonik, 11.8 mg) deposited as a slurry inside the Pyrex canister. The “Fakir fibers” (104.8 mg for 10.5-TTAB- TiO_2 and 109.7 mg for 10.5-TERG- TiO_2) were compared in the planar photoreactor 1b with a rectangular piece of Quartzel (110 mg). The acetone ratios are given per gram of photocatalytic media, even though it is known that Quartzel fibers are made of quartz coated with TiO_2 (composition of the commercial product unknown, fiber diameters $9 \mu\text{m}$, specific surface area $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). For all the experiments, the same procedure was followed: once the reactor 1a or 1b containing the photocatalytic media was settled in the device, synthetic air was introduced and the relative humidity was adjusted to 15% by injecting the required amount of water through a septum on top of the tank. The flow rate of the circulation pump was 3.3 L min^{-1} , which corresponds to 0.7 and 0.15 m s^{-1} velocity of the gas on the photocatalytic media for reactors 1a and 1b, respectively (it was previously verified on Quartzel fibers in both reactors that this flow rate was optimal for acetone conversion). The temperature of the circulating gas was $22 \pm 2^\circ\text{C}$. The photocatalytic media were first irradiated for 20 h without acetone under these conditions to activate them and to determine the possible evolution of adsorbed VOCs or CO_2 . No peak appeared on the chromatograph during this step, but slow CO_2 increase was noticed due to the leaks in the device and to mineralization of traces of carbon compounds on the fibers. The lamps were then switched off, and acetone (45 ppmv, $2 \mu\text{L}$) was injected into the tank through the septum.

The acetone adsorption step on the media was followed by GC. When the gaseous acetone concentration was stable, the lamps were switched on (time 0). The acetone and CO_2 concentrations were monitored every 7 min by automatic sampling on the GC-FID methanizer. The air tightness of the device was determined by introducing acetone and monitoring its concentration in the dark for 20 h. During the photocatalytic experiments, the linear decrease in the dark (no more than 20%) was taken into account, and its contribution was further subtracted. For the determination of the mineralization yields (evolution of CO_2), the linear increase from 30 to 170 ppmv over 20 h in the dark (leaks) was deduced from the CO_2 evolution during the photocatalytic experiment.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): TGA curves, XRD patterns, surface roughness plots, photocatalytic results XPS spectra, emission spectrum of irradiation lamps.

Acknowledgments

The authors thank E. Lebreau for the TP-XRD data acquisition, C. Labrugère for XPS investigations (ICMCB-UPR 9048 CNRS), and O. Babot for nitrogen physisorption data acquisition. N. K. thanks the European Union for financial support (Erasmus Mundus 2: IDS-FunMat consortium), and E. P. thanks Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) (Discovery Grant) for partial support.

- [1] a) M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96; b) O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32, 33; c) A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.*

- Rev. **2000**, *1*, 1; d) S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 1.
- [2] a) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307; b) S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1391; c) L. Zhang, J. C. Yu, *Chem. Commun.* **2003**, 2078; d) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16396; e) Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Vantomme, B. L. Su, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5096.
- [3] a) D. T. On, *Langmuir* **1999**, *15*, 8561; b) D. M. Antonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 315; c) H. S. Yun, K. Miyazawa, H. Zhou, I. Honma, M. Kuwabara, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1377; d) Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, B. L. Su, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1462; e) H. Luo, C. Wang, Y. Yan, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3841; f) Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960; g) J. L. Blin, A. Leonard, Z. Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetham, B. L. Su, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2872.
- [4] a) K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, G. D. Stucky, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 301; b) D. M. Antonietti, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2014; c) K. Wang, B. Yao, M. A. Morris, J. D. Holmes, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4825; d) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16396; e) B. L. Kirsch, E. K. Richman, A. E. Riley, S. H. Tolbert, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12698.
- [5] S. Madhugiri, B. Sun, P. G. Smirnitotis, J. P. Ferraris, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 77.
- [6] D. Li, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 555.
- [7] W. Nuansing, S. Ninmuang, W. Jarernboon, S. Maensiri, S. Seraphin, *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *131*, 147.
- [8] Z. Y. Liu, D. D. Sun, J. O. Leckie, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1081.
- [9] Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 300.
- [10] R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Grenier, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577.
- [11] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, S. Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *78*, 1125.
- [12] B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang, X. H. Luo, Y. W. Zhu, D. P. Yu, *J. Phys. D* **2005**, *38*, 1152.
- [13] a) R. Backov, *Soft Matter* **2006**, *2*, 452; b) E. Prouzet, Z. Khani, M. Bertrand, M. Tokumoto, V. Gyuot-Ferreol, J. F. Tranchant, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 369; c) E. Prouzet, S. Ravaine, C. Sanchez, R. Backov, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1284; d) S. Ungureanu, N. Brun, H. Deleuze, R. Backov, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 771; e) L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208.
- [14] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science* **2000**, *290*, 1331.
- [15] a) L. Biette, F. Carn, M. Maugey, M.-F. Achard, J. Maquet, N. Steunou, J. Livage, H. Serier, R. Backov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2970; b) H. Serier, M.-F. Achard, N. Steunou, J. Maquet, J. Livage, C. M. Leroy, O. Babot, R. Backov, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1745; c) J. Dexmer, C. M. Leroy, L. Binet, V. Heresanu, P. Launois, N. Steunou, C. Coulon, J. Maquet, N. Brun, J. Livage, R. Backov, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5541; d) C. M. Leroy, M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, P. Massé, J. Livage, L. Binet, N. Brun, R. Backov, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3988; e) N. Brun, C. M. Leroy, H. Serier, J. Dexmer, F. Carn, R. Backov, *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 154.
- [16] P. Miaudet, A. Derre, M. Maugey, C. Zakri, P. M. Piccione, R. Inoubli, P. Poulin, *Science* **2007**, *318*, 1294.
- [17] I. Sakurada in *Polyvinyl Alcohol Fibres* (Ed.: M. Dekker), International Fiber Science and Technology, New York, **1985**, vol. 6.
- [18] a) Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. **1969**, *25*, 82; b) Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. **1969**, *25*, 83.
- [19] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, N. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739.
- [20] a) A. O. T. Patrocínio, E. B. Paniago, R. M. Paniago, N. Y. Murakami Iha, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 1874; b) Z. Song, J. Hrbek, R. Osgood, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1327.
- [21] J. Peral, D. Ollis, *J. Catal.* **1992**, *136*, 554–565.
- [22] A. S. Besov, A. V. Vorontsov, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2598–2600.
- [23] G. Vincent, P. M. Marquaire, O. Zahraa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *197*, 177–189.
- [24] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 53.
- [25] D. Avnir, M. Jaroniec, *Langmuir* **1989**, *5*, 1431.
- [26] E. Prouzet, C. Boissière, S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 9–17.
- [27] V. Weidner, J. Hsia, *J. Opt. Soc. Am.* **1981**, *71*, 856–861.

Received: July 2, 2012

Published Online: October 1, 2012

Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO₂ Studied by Adsorption Techniques. 1. The Use of Gaseous Molecular Probes

Mouhamad Ali Ahmad,[†] Benedicte Prelot,^{*,†} Angelina Razafitianamaharavo,[‡] Jean Marc Douillard,[†] Jerzy Zajac,[†] Fabien Dufour,[§] Olivier Durupthy,[§] Corinne Chaneac,[§] and Frédéric Villières[‡]

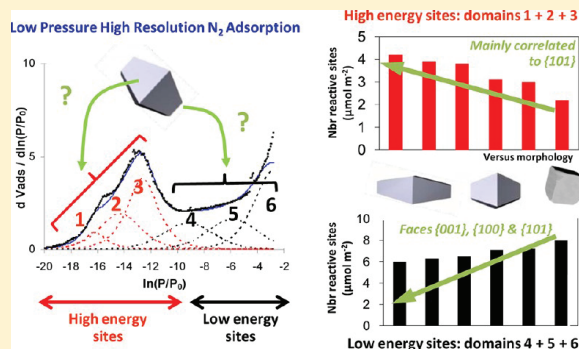
[†]Institut Charles Gerhardt, UMR-5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie, C. C. 1502 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

[‡]Laboratoire Environnement et Minéralurgie, UMR 7569 CNRS, ENSG, B.P 40, Université de Lorraine, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France

[§]Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UPMC, CNRS, Collège de France, UMR 7574 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris, France

Supporting Information

ABSTRACT: Various titanium dioxide nanoparticles were prepared by sol–gel method in order to obtain samples showing different sizes and morphologies. An original approach based on the adsorption of gaseous molecules from the gas phase was proposed to gain information about surface energy of nanosized TiO₂ anatase in terms of interfacial reactivity and heterogeneity. Argon, nitrogen, and ammonia were selected as such surface molecular probes. The mainly observed crystallographic faces of anatase particles were the {101} and {001} surfaces together with the {100} one. Their abundance was correlated with the energy distribution inferred from the local isotherms of argon adsorption in the low-pressure range. The acid character of the anatase surface was probed by nitrogen molecules, and, consequently, the location of polar sites on the particle surface could be determined in correlation with the argon adsorption domains. Moreover, the number and the strength of surface acid sites were evaluated with the aid of two-cycle adsorption of gaseous ammonia supplemented by appropriate flow microcalorimetry measurements. This molecular probe revealed significant differences among the samples depending on their crystal shape or face distribution.



1. INTRODUCTION

Nanoscience and nanotechnology are rapidly developing research fields in materials science and engineering. Indeed, the chemical properties and structural stability of nanometer-sized materials are very different from those of their bulk counterparts because of their large surface-to-volume ratios.^{1,2} A significant motivation of current research on nanometer-sized materials is the need to acquire a better understanding of the relationships between morphology and surface properties.^{3,4} Despite the extensive research effort in this area, such an understanding has still not been achieved.

The aim of this work was to put emphasis on the surface reactivity of nanosized TiO₂ particles, and especially in the anatase form, in relation to their shape and size. Anatase polymorph is largely used in technological applications as white pigment for cosmetics⁵ and as photocatalyst.^{6–8} Anatase is also a common material for photovoltaic cells.^{9–11} Moreover, this polymorph is utilized as a heterogeneous catalyst support in hydrotreatments.¹² The possible applications as such, as well as the properties required for a given application, are strongly

influenced by the crystalline structure, size of the particles,^{11,13} and morphology (or facets exposed on the surface). Finally, for better understanding of the toxicity of nanoparticles in line with the recommendation given by the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), it is of particular importance to determine the chemical and physical properties of the nanoparticle surface.

Naturally occurring as macrocrystals, the anatase TiO₂ crystals usually display a truncated square bipyramid morphology dominated by the exposure of the {101} and {001} faces. Indeed, theoretical calculations gave a low surface energy of 0.44 J m⁻² for the {101} surfaces; the surface energy of the {001} faces were significantly higher (0.90 J m⁻²), showing a rapid decrease during the crystal growth process.¹⁴ Therefore, the less stable surfaces were the more reactive during the particle growth. Recent research efforts were devoted to

Received: August 3, 2012

Revised: October 22, 2012

Published: October 25, 2012

synthesize anatase nanoparticles with such original morphologies as cubes,¹⁵ platelets,¹⁶ or wires,¹⁷ thereby displaying alternative faces. In the present study, the thermohydrolysis of a molecular precursor of Ti^{4+} was followed in the presence of various inorganic and organic acids to synthesize well-defined anatase TiO_2 nanocrystals. The carboxylate side chain functions were expected to be of particular importance with regard to the modification of the TiO_2 structure and morphology.^{15,18,19} The pH of the reacting solution also proved to be a relevant parameter to control the particle size and shape.^{20,21}

To monitor the change in surface reactivity of TiO_2 –anatase at the nanometer scale and establish the relationship between the surface properties and the proportion of different faces exposed on the surface, an approach based on the advanced molecular-probe methods was used. The number and the strength of surface acid sites were evaluated from ammonia adsorption in the gas phase. The measurements were performed by means of the two-cycle adsorption and flow microcalorimetry methods.²² In a previous work,²³ these two techniques were shown to be efficient in providing information about the surface properties of two goethite samples with different particle sizes. In the present work, deeper characterization was realized based on quasi-equilibrium measurements of argon and nitrogen adsorption in the low-pressure region at 77 K, subsequently combined with the Derivative Isotherm Summation DIS modeling.^{24,25} In line with this modeling approach, the solid surface was divided into several domains corresponding to different surface sites, in more or less important quantity, in relation with the type of the exposed faces and their relative proportion. The comparison between nitrogen and argon isotherms gives access to information about the polar/nonpolar properties of the solid surface.²⁶ In the case of phyllosilicates, argon derivative isotherms generally exhibit a low-energy peak corresponding to the adsorption on basal faces and a shoulder at higher energy corresponding to the adsorption on lateral faces.²⁷ Additional adsorption sites can be also observed for nitrogen, due to its polarizability, when the solid presents some polar surface sites. Moreover, this concept of low-pressure adsorption is already used in the literature to determine the surface heterogeneity of TiO_2 particles. Bégin-Colin et al.²⁸ obtained information about the surface geometry of TiO_2 P25 by assigning the peaks derived from the modeling of argon adsorption to the differently exposed faces. However, TiO_2 P25 is an anatase–rutile mixture, and the real structure of its surface is not well-known. Similarly, Pighini et al.^{29,30} studied the effect of surface heterogeneity of an anatase sample on the mechanism of nitrogen and argon adsorption. However, in each case, the study was performed only on one sample of TiO_2 .

In the present study, a useful procedure is proposed to determine the surface properties of a series of nanosized anatase– TiO_2 samples on the basis of adsorption at the solid–gas interface and correlate these properties with a well-defined particle shape. The mean enthalpy of adsorption and the number of acid sites were inferred from ammonia adsorption measurements, whereas the particle morphology and the surface sites were evaluated by means of low-pressure adsorption of argon and nitrogen.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Preparation of Nanoparticles with a Tunable Morphology. Crystalline anatase dioxide particles were obtained by thermohydrolysis of two different molecular precursors, namely, titanium tetrachloride and titanium

tetraisopropoxide, in the presence or in the absence of some organic additives.

2.1.1. Thermohydrolysis of TiCl_4 without Organic Acids. Two similar procedures, differing only in the nature of the inorganic acid and the heating temperature used, were applied in this section. In the first procedure, a stock solution of Ti^{4+} ions with a concentration of $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ was prepared by dilution of pure TiCl_4 (Aldrich, $\geq 99\%$) in a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl solution. A 400 mL quantity of the stock solution was introduced in 200 mL of distilled water at room temperature. No precipitation occurred. Then, the pH of the mixture was fixed at 3.0 by addition of NaOH (10, 1, and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) followed by addition of distilled water to reach a final volume of 1.0 L. Suspension was aged in a stove at 333 K for 1 h. Solid was collected after centrifugation of the suspension to obtain a sample labeled HCl-pH3. The solid was purified by dispersion, ultrasonication, and centrifugation three times with distilled water. The resulting precipitates were dialyzed for 3 days with water changed every 12 h and again washed 6 times with distilled water. In the second synthesis, a similar procedure was considered with HClO_4 used instead of HCl at two final pH values (pH 4 and 6). It was shown by Pascal et al. that the HClO_4 was less specifically adsorbed than HCl.³¹ The resulting solids were aged at 368 K for 24 h. The obtained solids were labeled HClO_4 -pH4 and HClO_4 -pH6.

2.1.2. Thermohydrolysis of TiCl_4 with Organic Acids. In order to modulate the morphology of the anatase particles, two different organic acids were used to stabilize the crystalline faces of higher energy during the particles growth. The synthesis procedure with glutamic acid was adapted from Durupthy et al.¹⁸ A stock solution was prepared by a slow dilution of TiCl_4 (20 mL) in 200 mL of a $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solution of HNO_3 . The stock solution was introduced into 1400 mL of Milli-Q water, and 2.4 g of glutamic acid was introduced under vigorous stirring in order to reach a $[\text{Ti}]/[\text{Glu}]$ ratio of 11. No precipitation occurred during the mixing. The pH of the mixture was adjusted to 4.0 by addition of NaOH (10, 1, and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A white precipitate appeared immediately after alkalization. Then, the final volume of the prepared solution was completed to 2.0 L with distilled water, and the final concentration of Ti^{4+} was $0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The pH of the sample was controlled after a few minutes of stirring, and it was readjusted again to pH 4. Suspension was aged for 48 h in a stove at 383 K without stirring. Solids were collected after centrifugation of the colloid suspension. Precipitates were washed and centrifuged, first with a $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution, subsequently with water, then with a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 solution, and finally two times with water. Afterward, they were dialyzed for 4 days with water changed every 12 h. Finally, the powders were lyophilized. This sample was designated Glu-L (L: low).

This synthesis was repeated with the same $[\text{Ti}]/[\text{Glu}]$ ratio of 11, but with a four times higher TiCl_4 concentration (80 mL in 400 mL of nitric acid $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). The final concentration of Ti^{4+} was $0.36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The sample obtained was thus named as Glu-H (H: high).

Another shape of particles was modeled using oleic acid as a morphology controlling agent, and experimental conditions were adapted from Sugimoto et al.¹⁵ In the beginning, a stock solution of Ti^{4+} was prepared under vigorous stirring by mixing 21 mL of titanium tetraisopropoxide (TIPO) with 20.2 mL of triethanolamine (TEOA) under dry air to form a Ti(IV) complex stable against hydrolysis at room temperature. This

was followed by addition of 108.7 mL of distilled water to achieve a stock solution with a Ti(IV) concentration of 0.5 mol·L⁻¹. A second solution was prepared by dissolving 2.25 mg of oleic acid in 80 mL of distilled water. These two solutions were mixed together under vigorous stirring. The pH of the mixture was adjusted to 9.8 by addition of NaOH. The final solution was placed in a Pyrex bottle and aged at 373 K for 24 h to induce gelation (the first aging step). The resulting gel was transferred to a Teflon-lined autoclave and aged at 413 K for 72 h to obtain anatase titania particles (second aging step). Finally, the precipitate was washed and centrifuged first with distilled water, then with HNO₃, again with distilled water, subsequently with NaOH, again with distilled water, and finally with ethanol. Then, it was dialyzed during 2 days, and water was changed every 12 h. The colloidal solution was lyophilized in order to obtain the powder. The sample was labeled OA.

Finally, a commercial sample of anatase produced by Riedel-Haën and named An-Riedel was selected to study the evolution of the adsorption energy in a size range from 4 to 50 nm. Since the synthesis conditions of this solid have not been not so strictly controlled as for the other samples in this study, the results obtained on this material are shown in the Supporting Information.

2.2. Characterization Techniques. The surface areas were determined by the BET method applied to nitrogen adsorption isotherms at 77 K using a homemade step-by-step automatic setup.³² The samples were previously outgassed at 353 K for 18 h under a residual pressure of 10⁻² Pa.

Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy was employed to analyze the surface of solids. Infrared spectra were recorded at room temperature with a Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (BRUKER IFS 55) equipped with a MCT detector (4000–600 cm⁻¹) and in diffuse reflectance (Harrick attachment) mode.

The powders were characterized in terms of size, monodispersity, morphology, and exposed surfaces using a transmission electron microscopy (TEM) on a Philips CM20 equipped with a Hitachi S4800 microscope. The samples were first ultrasonicated in ethanol and then dispersed on carbon-covered Cu-grids. TEM average lengths and widths were determined using appropriate software for image analysis, based on 70–100 measurements for each sample (see the Supporting Information).

The various crystallographic phases of TiO₂ were identified from X-ray diffraction (XRD) patterns recorded with a Philips (PANALYTICAL X'pert MPD) using Cu K_{α1} radiation (λ_{Cu} = 1.5406 Å). The various TiO₂ polymorphs were assigned by taking into account the following ICSD-PDF files: 00-21-1272 and 00-29-1360 for anatase and brookite, respectively. The XRD patterns were then analyzed using the XFIT program. The proportions of the different TiO₂ polymorphs, anatase, brookite, and rutile in the solid were determined based on the previously published method,³⁴ according to the following equations

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + k_B A_B} \quad (1)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + k_B A_B} \quad (2)$$

where W_A and W_B represent the weight fraction of the anatase and brookite phases, respectively; A_A and A_B are the integrated

intensities of anatase (101) ($d = 3.520$ Å) and brookite (121) ($d = 2.90$ Å) peaks, respectively; $k_A = 0.886$ and $k_B = 2.721$. The average size of anatase particles along the $[hkl]$ direction, D_{hkl} , was calculated from the averaged half-widths of the (101), (200), and (004) peaks using the Scherrer formula, $D_{hkl} = k\lambda/B_{hkl} \cos \theta$, with B_{hkl} being the line broadening at half the maximum intensity (FWHM); $k = 0.9$ and 1 for spherical and anisotropic particles, respectively.³⁵

2.3. Surface Heterogeneity of Solids. Energetic heterogeneity of solid surfaces was examined using low-pressure quasi-equilibrium adsorption. Experimental curves were recorded using a home-built automatic quasi-equilibrium volumetric setup described in previous papers.^{24,36} A slow, constant, and continuous flow of the adsorbate is introduced into the adsorption system through a microleak. Then, the adsorption isotherm is derived by recording the quasi-equilibrium pressure as a function of time. Two thousand to three thousand experimental points are collected for relative pressures lower than 0.15. Due to the large quantity of experimental points, the derivative of the amount adsorbed as a function of the logarithm of relative pressure can be calculated. The $\ln P/P_0$ and $\ln P$ correspond to the scales of adsorption free energy graduated in the $-kT$ unit. The derivative of an adsorption isotherm is much more sensitive to surface heterogeneity since it features slight variations and appearance of domains. Derivative isotherms can then be simulated using theoretical derivative adsorption isotherms by applying the so-called Derivative Isotherm Summation (DIS) method.^{25,27,37} Each local isotherm is characterized by three parameters: the normal interaction (C) between the surface and an adsorbed molecule, the lateral interactions (ω) between two neighboring adsorbed molecules, and the monolayer capacity (amount of gas adsorbed) (V_m) on a given domain. The ω parameter is also used as an adjustable parameter allowing the correct modeling of the derivative widths, and it depends on both the physical lateral interactions between two neighboring adsorbed molecules and the distribution of normal interactions between the adsorbed molecule and the surface (reflecting the energy heterogeneity of the given domain). Various adsorption sites can be evidenced depending on the nature of the adsorbed gas, such as argon or nitrogen. The first one reveals mostly structural sites, whereas the second one may probe for specific interactions with the surface sites due to its polarizability (i.e., the quadrupolar momentum).

In the present work, about 15 m² of powder surface was introduced into the adsorption cell and outgassed for 18 h at 353 K under a residual pressure of 10⁻² Pa. High-purity argon (99,9996%) and nitrogen (99,9999%) provided by Alphagaz were used.

The concentration of all acid sites was evaluated by two-cycle adsorption of gaseous ammonia (TCA) at 353 K.²² The amounts of NH₃ adsorbed at different partial pressures were measured using a Micromeritics ASAP 2010 Chemi system apparatus. About 150 mg of a solid sample was outgassed for 16 h at 353 K (10⁻³ torr). Then successive ammonia doses were added onto the sample until a final equilibrium pressure of about 53 mbar (40 torr) was reached. The equilibrium pressure was measured after each adsorption step, and the amount of NH₃ adsorbed was calculated. At the end of the first adsorption cycle, the sample was outgassed under vacuum at 353 K for 4 h, and a second adsorption cycle was then performed in the same conditions as the first one.

A flow-calorimetric study of the adsorption of gaseous ammonia at 353 K was carried out with the use of a 4 Vms Microscal flow microcalorimeter equipped with loop injection facility to evaluate the strength of surface acid sites.²² From the experimental standpoint, the pulse technique has been chosen because it allows the introduction of a given volume of the reactive gas into the adsorbent bed. In this case, 5.03 vol % mixture of ammonia in helium was injected into the carrier gas (helium) flowing through the solid material placed in the calorimetric cell. The heat effect of ammonia adsorption was continuously monitored by thermistors sensing temperature changes. Additionally, the adsorbate transfer from the gas phase to the solid–gas interface was monitored by measuring composition changes in the effluent leaving the calorimetric cell using a thermal conductivity detector (TCD). Prior to the enthalpy measurement, 60–150 mg of solid sample was placed in the calorimetric cell, outgassed at 353 K overnight under vacuum ($<10^{-3}$ torr), and then flushed with a helium flow of 2 mL·min⁻¹ for 4 h to stabilize the baseline of the thermal channel. Eight successive injections of 2.06 μ mol of NH₃ were made, using the loop injection system.³⁸ For any injection step, the thermal output profiles were recorded, together with the thermal conductivity of the effluent. When a dose of ammonia had been introduced into the adsorbent bed, the positive heat peak appeared, after which the signal returned steadily to the baseline. Calibration of the areas under the thermal peaks was carried out by dissipating a known amount of energy in the cell under the same flow conditions. Eight successive injections of NH₃ were made for each sample. The average enthalpy value was calculated by taking into account only seven injections: the first one was eliminated because of great experimental error assigned to it. The integral enthalpy of adsorption was considered as being directly proportional to the strength of the surface acid sites. The calculation of the molar integral enthalpy of NH₃ adsorption, ΔH_{NH_3} , was made by integrating the area under each peak and dividing it by the number of moles of NH₃ injected per gram of the material. The enthalpy values were finally expressed in kJ·mol⁻¹.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Material Characterization. The XRD patterns of the different samples were acquired (Figure 1) in order to determine the phase distribution in the samples and to determine the mean size of anatase particles.

In all diffractograms, the peaks corresponding to the anatase structure can be seen at 25.3° (101), 37.8° (004), and 47.9° (200) in 2 θ . This clearly demonstrates that anatase is the main formed phase under different experimental conditions. However, the appearance of an additional peak at 2 θ , 30.8° in all of the patterns, with the only exception of OA, suggests the presence of a small amount of brookite (less than 10%). This peak is associated with the (121) plane of brookite. The broadening of the anatase diffraction peaks is attributed to the nanometer size of the particles and can be used to determine the mean particle size (after removing the contribution of the brookite phase from the diffractogram). The corresponding results are reported in Table 1, in correlation with the TEM average dimensions. Two remarks can be drawn from these values: first, the particles size increases with the temperature and pH, as has been already observed in the literature,³⁹ and second, with the use of glutamic acid, the particle size is not the same in the different directions indicating a particle anisotropy,

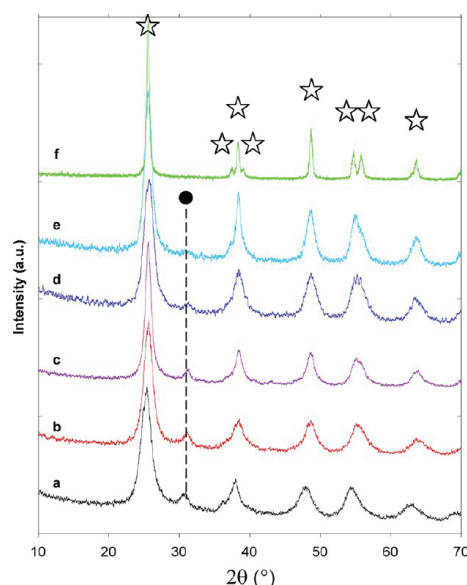








Figure 1. X-ray diffraction patterns of TiO₂–anatase nanoparticles: (a) HCl-pH3, (b) HClO₄-pH4, (c) HClO₄-pH6, (d) Glu-H, (e) Glu-L, and (f) OA. Lines marked with a star correspond to anatase, and the one marked with a circle corresponds to brookite.

which does not appear in the other samples. The A/B aspect ratio is greater for the Glu-L sample than for the Glu-H one (2.6 and 1.5, respectively).

The transmission electron microscopy is the best characterization technique to determine the shape of the synthesized particles, and the micrographs of the various samples are displayed in Figure 2. It is clear that the samples prepared with HCl or HClO₄ are roughly isotropic exhibiting the {101} and {001} faces. The particle size distribution is rather monodisperse (see particle size histograms in the Supporting Information, Figure 1-SI), and the corresponding particles sizes are in good agreement with the XRD data indicating monocrystalline particles. The HClO₄-pH6 slightly differs from the others since some particles with an arrowlike morphology and about 20 nm in length can be observed in addition to the roughly round particles. The anisotropy of the particles obtained in the presence of glutamic acid is again confirmed by TEM.

Indeed, more or less elongated bipyramids are observed in the micrographs, and the higher resolution micrographs, displayed in the Supporting Information (Figure 2-SI), confirm that the particles are elongated in the [001] direction and expose the (101) surfaces as proposed by Durupthy et al.¹⁸ The differences observed between the two samples correspond to the reduced size and the reduced aspect ratio when the synthesis is performed with higher titanium and glutamic acid amounts. It is probable that higher Ti^{IV} concentration has induced more nucleation and less growth. Consequently less glutamic acid molecules are available per particle in order to control the oriented growth of the bipyramids, and there are relatively few {101} surfaces. As for the last sample obtained in the presence of oleic acid, the cubic shape observed by Sugimoto et al.¹⁵ is effectively observed in the present case (Figure 2f). The exposed faces are mainly the {001} and {100} ones, but the fact that the truncated corners can be observed in combination with tomography experiments indicates that a small amount of the {101} face is still present on the particle

Table 1. Characterization Parameters for Different TiO₂ Samples (Crystalline Phases: A = Anatase and B = Brookite)

Sample	XRD particle size (nm) ± 0.5	TEM average length A (nm)	TEM average width B (nm)	BET surface area (m ² /g)	Crystalline composition (% A/ %B)	Particle shape	Facet types
HCl-pH3	4.9	5.2 ± 1.0	4.4 ± 0.6	329 ± 10.0	90/10		{101} {001}
HClO4-pH4	6.0	5.9 ± 1.5	4.6 ± 0.8	242 ± 4.0	92/8		{101} {001}
Glu-H	6.4	7.6 ± 1.3	4.9 ± 1.0	279 ± 10.0	92/8		{101} {001}
HClO4-pH6	7.8	20.0 ± 3.5	8.8 ± 1.9	193 ± 11.0	92/8		{101} {001}
Glu-L	8.9	17.7 ± 2.7	6.9 ± 1.6	223 ± 6.0	92/8		{101} {001}
OA	18.2	24.6 ± 3.4	21.5 ± 3.3	78 ± 10.0	100/0		{101} {001} {100}

surface. The morphologies presented here are reported and schematized in Table 1.

Additional characterization was performed on the synthesized samples, such as the determination of the surface area of the powders reported in Table 1 or DRIFT analysis (Figure 3-SI) of the surface purity. The results obtained by the first technique show that the evolution of the experimental surface area is in good agreement with that obtained from the particles sizes. The DRIFT data support the conclusion that the various washing stages of the particles in solution are capable of removing efficiently the unwanted products such as chlorides, sodium ions, and other organic leftovers.

3.2. Analysis of Surface Heterogeneity (Morphology and Reactivity). Quasi-equilibrium gas adsorption experiments were performed at 77 K, and the distributions of adsorption energy were calculated from the derivative adsorption isotherms. In this section, six synthetic samples (HCl-pH3, HClO4-pH4, Glu-H, HClO4-pH6, Glu-L, and OA), exhibiting various morphology (from a badly defined with quasi-spherical shape to a well-defined with bipyramidal or cubic form), were used to obtain information about surface reactivity and geometrical surface heterogeneity.

3.2.1. Low-Pressure Argon Adsorption. It is known that argon exchanges only apolar interactions with surface sites, and thus it is mainly sensitive to geometric features of solids.²⁷ Quasi-equilibrium Ar derivative adsorption isotherms obtained for all seven samples are presented in Figure 3 together with the corresponding fit using the DIS procedure. The related modeling parameters are collected in Table 1-SI. Five adsorption domains can be defined with three main contributions: domains 2, 3, and 4 located at $\ln(P/P_0)$ values of -10.3 , -7.6 , and -5.0 , respectively. If one considers the relative amount of each domain (a proportion calculated from the V_m parameter, Table 1-SI), the peak located in the high-energy adsorption range (domain 2) represents the main contribution to the energy distribution, together with the

domain centered at $\ln(P/P_0) \sim -7.6$. This assignment may be decided based on the following discussion. In accordance with the TEM observations, five samples (HCl-pH3, HClO4-pH4, Glu-H, HClO4-pH6, and Glu-L) exhibit only the {101} and {001} faces. Glu-L, which exhibits more {101} faces and less {001} faces, is characterized by the mostly pronounced peak (26.1%) around -10 in $\ln(P/P_0)$ units. In addition, the elongated particle along the [001] axis presents higher proportion of the {101} faces compared to the spherical particles. The proportion between the domain 2 and that related to the {101} facets, displayed in the morphology of the anatase particles, follows the same trend (Table 1-SI): Glu-L > HClO4-pH6 > Glu-H > HClO4-pH4 > HCl-pH3

It is thus reasonable to ascribe the domain 2 at $\ln(P/P_0) \sim -10.3$ to the presence of the {101} face at the nanoparticle surface. Furthermore, Begin-Colin et al.²⁸ showed that the main high-energy peak (domain 2) and the medium-energy domain (3) are linked together and thus should be considered as being complementary. This assumption holding for TiO₂ P25 (mixture of anatase and rutile) can be still used in the present study. Indeed, similar evolution of the domains 2 and 3 can be observed in the above-mentioned samples. The addition of the related contributions gives the percentage of the {101} face.

The proportion of the domain 4 located at $\ln(P/P_0) \sim -5.0$ follows the opposite trend. Its contribution decreases from $\sim 35\%$ for quasi-spherical particle down to 25.2% for elongated bipyramid (Glu-L). This is in strict relationship with the elongation of the particle, accompanied by a decrease in the size of the {001} face. This leads to the conclusion that the {001} face is related to the domain 4 centered around $\ln(P/P_0) \sim -5.0$.

Although domain 1 centered around $\ln(P/P_0) \sim -12.8$ is hardly distinguishable, one may notice that its contribution decreases with increasing particle size. Based on the assumption that larger particles are better faceted and consequently they display less edges and corners, it may be concluded that this

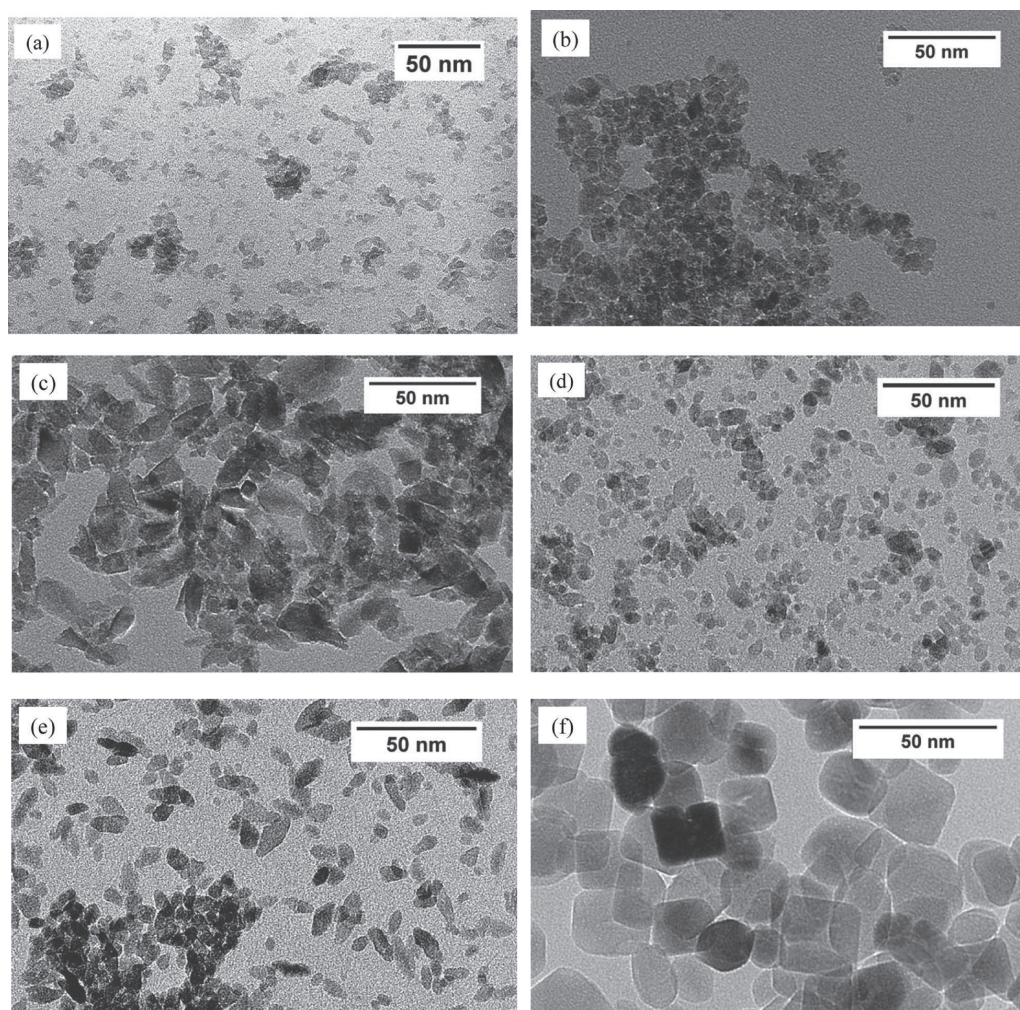


Figure 2. Transmission electron micrographs of TiO_2 -anatase nanoparticles: (a) HCl-pH3, (b) HClO_4 -pH4, (c) HClO_4 -pH6, (d) Glu-H, (e) Glu-L, and (f) OA.

high-energy adsorption domain is in relation to more undercoordinated surface atoms. As for the domain of very low energy (domain 5), the first five samples exhibit similar proportions from 29.4 to 35% (Table 1-SI). It should be mentioned here that the experimental error is dependent on the pressure range. For high and medium adsorption energy, the uncertainty due to the measurement and data processing is evaluated at 2%, while for very low energy, it is estimated at 5%. This means that for the five samples studied previously, the variations are within the range of experimental error for the domain 5.

However, another sample selected for this study (OA) presents a proportion of the domain 5 much larger than the other samples (51%). The specificity of this sample is that, with its cubic shape, it displays more $\{001\}$ and $\{100\}$ faces and significantly less $\{101\}$ faces still present in truncated corners. The corresponding DIS analysis in Figure 3F also shows the domains 2 and 3, both assigned to $\{101\}$, and a more significant domain 4 attributed to $\{001\}$. The presence of the additional $\{100\}$ faces may then be correlated with the increase in the contribution from the low-energy domain. This domain cannot be only attributed to the $\{100\}$ faces, since the low-energy domain is also observed for the spherical and bipyramidal

samples. It may be concluded that domain 5 is associated with the $\{100\}$ face, but it also contains the contributions from other domains.

Some indications may be given when focusing on surface crystallinity. Begin-Colin et al.²⁸ showed that the degree of crystallization of particles could influence the distribution of argon molecules on their surfaces. Indeed, the ω parameter determined from the DIS modeling evidences the lateral interactions between two neighboring adsorbed molecules (Bragg–Williams–Temkin adsorption isotherm equation) but is also related to the energy distribution around a given $\ln(P/P_0)$ position. The higher ω is the wider is the distribution, indicating that the domain is more energetically heterogeneous. On the contrary, a well-defined peak, with low ω , is associated with a domain with a narrow energy distribution and more homogeneous surface energy, in line with the surface ordering. These authors²⁸ explained that the appearance of well-defined peaks in the experimental derivative curves was assigned to the well-crystallized surfaces of TiO_2 P25 powder. Indeed, this sample showed a well-defined peak at a high energy ($\ln(P/P_0) = -10.7$), attributed to the well-crystallized rutile (110) surfaces. In the present study, the experimental derivative curves show a well-defined peak with a high adsorption energy

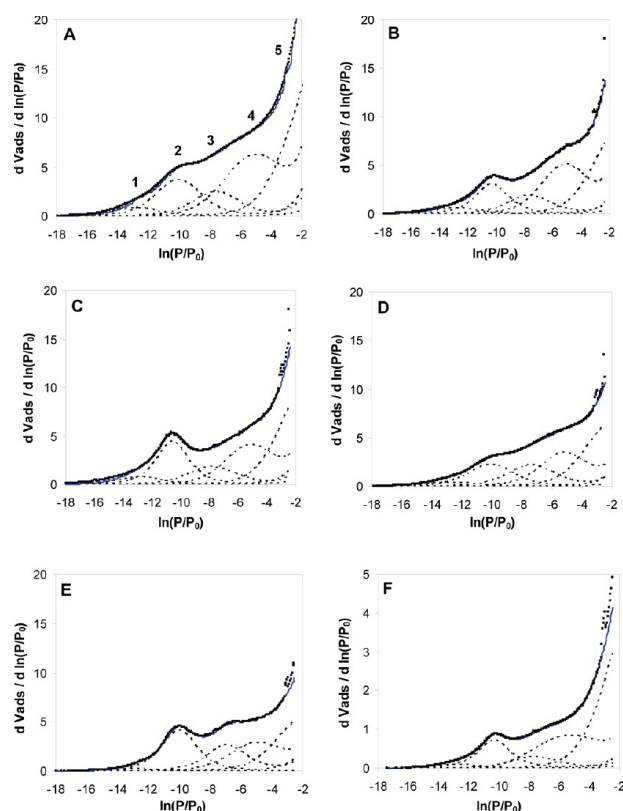


Figure 3. DIS modeling of argon derivative isotherms recorded at 77 K onto anatase samples outgassed at 353 K: (A) HCl-pH3, (B) HClO₄-pH4, (C) Glu-H, (D) HClO₄-pH6, (E) Glu-L, and (F) OA (small squares superimposing with the solid lines, experimental derivatives; solid lines, modeled derivatives; dotted lines, local derivatives).

(domain 2) for the solids prepared with organic acids and HClO₄-pH4 sample. This peak becomes less pronounced for HCl-pH3 and HClO₄-pH6.

Consequently, the apparent lateral interaction, within domain 2, between adsorbed argon molecules decreases from 1.0 to −0.9 kT, and the corresponding peak becomes broader, as reported in Table 1-SI. The surface roughness on the nanoscale, which is related to the random packing of atoms at the surface, should prevent the formation of a well-organized argon film, thereby leading to a decrease of ω . Furthermore, for Glu-L sample, another well-defined peak is observed (domain 3) as located at −6.9 with a lateral interaction of 0.4 kT. This peak does not have the same characteristics for the other solids. As lateral interactions depend on the surface crystallinity of particles, the comparison of argon adsorption data suggests that domains 2 and 3 correspond to the well-crystallized (101) surfaces of Glu-L sample. For OA, Glu-H, and HClO₄-pH4, domains 2 and 3 are assigned to a mixture of well-crystallized and rough (101) surfaces, respectively. Finally, these two domains are mostly attributed to the rough (101) surfaces in the case of HCl-pH3 and HClO₄-pH6.

3.2.2. Low-Pressure Nitrogen Adsorption. Molecular nitrogen is usually considered as a Lewis base, and it is thus useful for evaluating the polar–apolar nature of the solid surface. The results of recombination of the experimental derivative curves, obtained in the region corresponding to the adsorption of the first monolayer using the DIS procedure, are displayed in

Figure 4. In all cases, a defined set of six local derivative isotherms has been used to recombine the curves. The

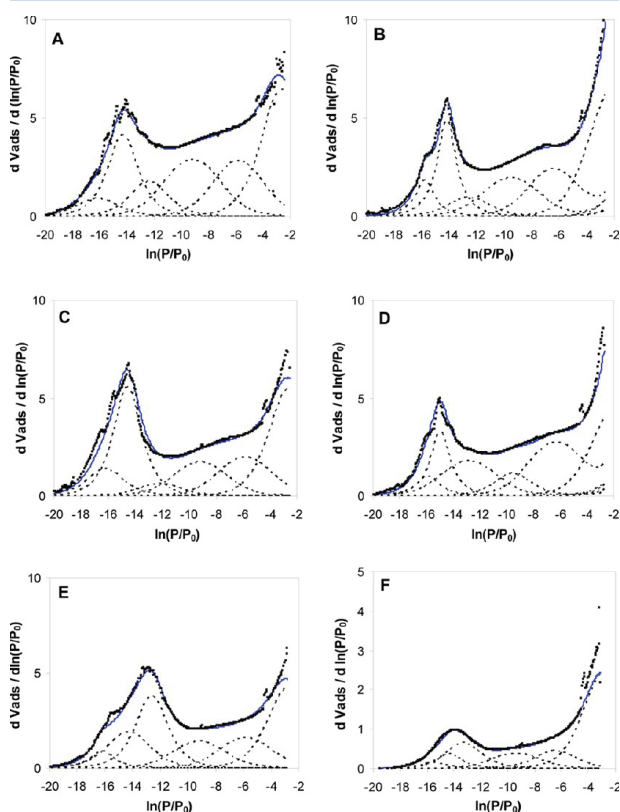


Figure 4. DIS modeling of nitrogen derivative isotherms recorded at 77 K onto anatase samples outgassed at 353 K: (A) HCl-pH3, (B) HClO₄-pH4, (C) Glu-H, (D) HClO₄-pH6, (E) Glu-L, and (F) OA (small squares superimposing with the solid lines, experimental derivatives; solid lines, modeled derivatives; dotted lines, local derivatives).

modeling parameters corresponding to the various domains are given in Table 2-SI. It can be noticed that the main adsorption domain is located at a high-energy value ($-18 < \ln(P/P_0) < -10$). This domain is centered in most cases at a $\ln(P/P_0)$ around −14.3 and recomposed using three local derivative isotherms (domains 1, 2, and 3).

As commonly observed, the total surface areas, deduced from the sum of the monolayer capacities of each domain using the DIS procedure, are higher for nitrogen than those obtained from the argon adsorption for all samples. Furthermore, the evolution of the DIS total specific areas obtained with nitrogen is in excellent agreement with the BET specific surface areas for all samples. In other words, the low-pressure quasi-equilibrium adsorption and the step-by-step adsorption provide consistent results.

In the case of nonpolar surfaces, the difference in peak positions between argon and nitrogen should correspond to a $\ln(P/P_0 \text{ Ar}) - \ln(P/P_0 \text{ N}_2)$ around 1.3.²⁸ In the present case, the shift of the peak at a high energy from $\ln(P/P_0) \sim -10.1$ for argon to ~ -14.3 for nitrogen is much higher than 1.3. This may indicate the presence of polar surface sites on the surface of all samples. This ratio is better reproduced for other domains around −9.2, −5.8, and −2.5, at medium and low energies, and can be assigned to apolar surface sites.

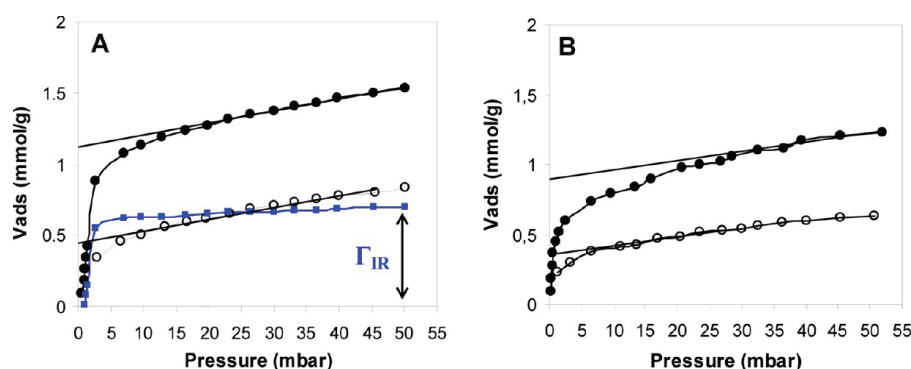


Figure 5. First-cycle (solid circles) and second-cycle (open circles) adsorption isotherms of gaseous ammonia at 373 K onto TiO₂-anatase: (A) HCl-pH3, (B) Glu-H.

To assign the local adsorption domains to the various exposed faces, the amount of active sites was calculated by using the monolayer capacity V_m and the DIS surface areas (Table 2-SI). For the samples with the {101} and {001} faces, it can be noticed that the number of polar sites ($-18 < \ln(P/P_0) < -10$) is 3.0, 3.1, 3.8, 3.9, and 4.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ for HCl-pH3, HClO₄-pH4, Glu-H, HClO₄-pH6, and Glu-L, respectively. This is accompanied by an elongation of particles in the [001] crystallographic direction together with an increase in the proportion of the {101} face, as observed by TEM and argon adsorption. On the other hand, the amount of apolar sites ($-10 < \ln(P/P_0)$) is 7.2, 7.1, 6.5, 6.3, and 6.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ for HCl-pH3, HClO₄-pH4, Glu-H, HClO₄-pH6, and Glu-L, respectively. Consequently, the peaks at high energies are mostly due to the {101} face, and the peaks at medium and low energies can be assigned to both the {101} and {001} faces, together with the surface defects that display higher energy. This assignment is in agreement with the adsorption energies of N₂ calculated by Wanbayer et al.⁴⁰ based on the density functional theory (DFT) for clusters modeling bare anatase surfaces where the {101} face is more reactive than the {001} face (50.1 and 34.1 kJ·mol⁻¹, respectively).

Indeed, in the case of OA, the adsorption domains at high energies remain essentially assigned to {101} faces, correlated with the low amount of polar sites, which is around 2.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Moreover, the apolar sites can be assigned to the {100} and {001} faces together with the {101} face and the surface defects.

Finally, the evolution of the argon and nitrogen adsorption peaks for various samples indicates that the surface of HCl-pH3 and HClO₄-pH6 exhibits an altered regularity while it retains some polar sites, as shown by nitrogen. Moreover, the estimated proportions of various crystallographic faces obtained by argon adsorption can be used to evaluate the difference in NH₃ interaction energy between samples.

3.3. Surface Acidity Evaluated by NH₃ Adsorption in the Phase Gas. The combined two-cycle adsorption (TCA) and calorimetric measurements (FMC) of the gaseous ammonia adsorption on TiO₂-anatase samples at 353 K have been used to characterize the number and strength of surface acidic sites. The number of acid sites on the particle surfaces can be evaluated from the amount of adsorbed ammonia molecules based on the assumption that one basic ammonia molecule is adsorbed on one acidic site.^{22,41} This adsorption, also called chemisorption, is usually related to the various types of acid sites, like Bronsted and Lewis ones. The former is an

active species that releases a proton, and the latter can accept an electron pair. It is well-known that the isolated hydroxyl groups $\mu_1\text{-OH}$, considered as Bronsted acids, of anatase particles are responsible for the weakest acid properties. Besides, the partial removal of these hydroxyl groups under outgassing conditions (353 K, 10⁻³ torr) from the surface creates strong acid sites (undercoordinated Ti⁴⁺) considered as Lewis acids.⁴²

Figure 5 shows the curves of NH₃ adsorption isotherms obtained using two successive adsorption cycles. The curves obtained for HCl-pH3 are representative of all samples, with the only exception of Glu-H where the linear part at a higher pressure is less pronounced. Such linearity is attributed to the multilayer adsorption of ammonia molecules on the external surface area. This can be also observed in the second-cycle isotherm. The slopes of both the linear segments are almost identical. The two straight lines are suitably extrapolated to zero pressure. The difference in the amount extrapolated at zero pressure is ascribed to the irreversible chemisorption of basic NH₃ and thereby provides an estimate of the total number of acid sites at the solid surfaces.^{22,41}

The comparison of the shape of isotherms obtained for different materials also provides some information about the relative strength of the acid sites in these materials. The total amount of NH₃ adsorbed during the first cycle increases rapidly with increasing the pressure in the range of low-pressure values indicating the presence of active sites in all samples.

The surface concentration of acid sites, n_{acid} , shown in Table 2 is calculated by dividing the number of acid sites by the BET surface area. It appears that the surface acid densities are almost identical for the six samples. The maximum absolute uncertainty in determining the real density of acid sites is 0.4

Table 2. Number of Acid Sites per Unit Area of the TiO₂ Nanoparticles Prepared: At pH = 3, pH = 4, pH = 4 Using Glutamic Acid, pH = 6, and pH = 9.8 Using Oleic Acid, and the Average Acid Strength, As Measured by Two-Cycle Adsorption and Pulse Flow Microcalorimetry with the Use of Ammonia as a Gaseous Molecular Probe

sample	$n_{\text{acid}} \pm 0.4$ ($\mu\text{mol m}^{-2}$)	average ΔH_{NH_3} (kJ mol ⁻¹)
HCl-pH3	2.0	-65.4 ± 1.3
HClO ₄ -pH4	2.2	-67.1 ± 1.6
Glu-H	1.9	-60.3 ± 2.0
HClO ₄ -pH6	1.8	-59.3 ± 2.4
Glu-L	1.8	-55.2 ± 1.9
OA	2.0	-71.0 ± 3.2

$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, by taking into account that the relative error for the surface area calculation is about 10–20%. Therefore, there is no significant influence of the particle size and morphology, i.e., distribution of crystalline faces, on the density of adsorption sites as sensed by NH_3 molecules.

The last task of the present study was to establish the influence of these parameters on the surface energy by providing direct information about the strength of surface acid sites. For this purpose, the integral molar enthalpy of NH_3 adsorption, ΔH_{NH_3} , was measured by means of the gas-flow calorimetry system (FMC) operating in the pulse mode. The profiles obtained for the samples (they are not shown here) are similar to the ones obtained in the previous study.⁴³ Only adsorption energies (integral molar enthalpies) are summarized in Table 2 and displayed in Figure 4-SI in the Supporting Information. The profiles do not show any endothermic heat effect, which is consistent with the absence of any changes in the thermal conductivity of the effluent. This indicates that the whole ammonia amount ($0.26 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) injected through a loop of 1 mL into the calorimetric cell has been completely adsorbed by the solid. The integral molar enthalpy provides information about the mean strength of ammonia–surface interactions in relation to the irreversible gas adsorption onto a given sample.

When the sample is pretreated at 353 K, its surface is not completely dehydroxylated and exhibits two types of acid groups representing a Ti^{4+} Lewis site and a $\text{Ti}-\text{OH}$ Brønsted one. After eight successive injections during a calorimetric run, the total amount of NH_3 adsorbed on the surface of particles lies somewhere between 0.13 and $0.24 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. For all samples, this value is still included in the region of very low pressures (0–3 mbar) where the isotherm represents the irreversible adsorption of NH_3 (as can be seen in Figure 5A), and thus ammonia molecules have strong affinity toward the surface acid sites. Therefore, the average enthalpy measured by calorimetry, ΔH_{NH_3} , corresponds to the average interaction of NH_3 molecules with Ti^{4+} and $\text{Ti}-\text{OH}$ sites.

The interaction energy is affected by the nature and properties of the surface sites, which, in turn, are dependent on the type of crystallographic faces exposed on the surface and its degree of crystallinity. Table 2 shows that adsorption energy is equal to -55 and $-71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for Glu-L and OA, respectively. The molar enthalpy values measured with the other samples are located between these two extreme values. Small differences in ΔH_{NH_3} among the samples can be explained by taking into account changes in the proportion of the crystallographic faces. Indeed, Arrouvel et al.⁴⁴ showed that each crystallographic face produced a different surface energy. For the relaxed surfaces, their calculation gave the following order for the surface energy: $(001) > (100) > (101)$. In the present work, certain solids are characterized by the same $\{001\}$ proportion, as calculated from the argon DIS distribution, together with similar interaction energies, i.e., $\text{HClO}_4\text{-pH}_4$ and HCl-pH_3 with $\sim -66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $\text{HClO}_4\text{-pH}_6$ and Glu-H with $\sim -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Furthermore, the average adsorption enthalpy decreases when the $\{001\}$ proportion diminishes. This trend is observed for HCl-pH_3 and $\text{HClO}_4\text{-pH}_6$, or for HCl-pH_3 and Glu-H. Glu-L has the smallest $\{001\}$ contribution and thus a lower adsorption energy. This leads to the final conclusion that the interaction enthalpy is higher when the particles have higher proportion of the $\{001\}$ structures, in line with the results reported by Arrouvel et al.⁴⁴

Similar arguments can be advanced to explain the behavior of OA. Indeed, this solid has 27.4% of the (001) plane, as for $\text{HClO}_4\text{-pH}_6$ and Glu-H. In addition, OA also contains the (100) plane and very small proportion of (101) compared to the other samples. This $\{100\}$ face is considered as more energetic,⁴⁴ and this explains why OA has higher NH_3 interaction energy.

Other theoretical studies of the ammonia adsorption on various surface planes of different TiO_2 phases making use of the density functional theory (DFT) can be found in the literature. Wanbayor et al.⁴⁰ reported an adsorption energy, ΔE_{ads} , of $-125.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for NH_3 on fixed anatase (001) $\text{Ti}_9\text{O}_{33}\text{H}_{30}$ surface cluster and a ΔE_{ad} value of $-164.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ on fixed (101) $\text{Ti}_9\text{O}_{33}\text{H}_{42}$. In the case of anatase (001) surface slab, Erdogan et al.⁴³ obtained values of -104.7 and $-83.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for molecular and dissociative NH_3 adsorption energy, respectively. Onal et al.⁴⁶ announced an NH_3 adsorption energy of $-111.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ on relaxed (101) $\text{Ti}_2\text{O}_9\text{H}_{10}$ surface cluster, which was smaller than the dissociative adsorption energy on relaxed (001) $\text{Ti}_2\text{O}_9\text{H}_{10}$ surface cluster ($-151.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Moreover, the energy of molecular NH_3 adsorption on the (100) surface was within -153 and $-159 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ according to Homann et al.⁴⁷ The experimental enthalpy values obtained in the framework of the present study appear smaller than the calculated energy of adsorption. This is not surprising in view of the fact that the (101) and (001) surfaces are visualized in the DFT calculation as clean cluster models possessing only such Lewis sites as Ti^{4+} and O^{2-} , without any surface OH group. Such models neglect the cooperative adsorption of ammonia molecules on neighboring sites, and only individual adsorption on Ti^{4+} sites, considered as strong acids, is taken into account.

Some experimental studies have been also reported in the literature. Sprinceana et al.⁴⁸ carried out adsorption measurements at 423 K on anatase sample previously outgassed overnight at 673 K in a heat flow microcalorimeter, and differential heat values ranging from 129.8 to $150.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ were reported. Based on their measurements by means of the vacuum temperature-programmed desorption (TPD), Srnak et al.⁴⁹ estimated the desorption–activation energy for an anatase sample previously treated at 1000 K for 30 min as being equal to $113.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Under such conditions, NH_3 adsorption occurs predominantly on Lewis acid sites, which may be considered as the only acid species present on the surface. This is probably the reason why the reported energy values are greater than those measured in the present study.

Finally, the results of direct calorimetric study of ammonia adsorption onto anatase nanoparticles differing in morphological features clearly support the conclusion drawn from the theoretical calculations: surface reactivity of a given sample as probed by a given gaseous molecule appears dependent on the type of crystallographic faces exposed on the surface. Furthermore, owing to the enhanced precision of the calorimetric measurements, on the one hand, and the improved quality of the particles with selectively exposed faces, on the other hand, calorimetry may be a useful tool to validate the models used in the theoretical studies.

4. CONCLUSIONS

By using several complementary surface techniques, it was possible to obtain important information about the crystallographic structure, particle morphology, degree of surface crystallization, and surface reactivity of various TiO_2 –anatase samples obtained by sol–gel method. The main goal to show

the strict correlation between the surface structure and its reactivity toward different types of gaseous molecular probes was achieved due to the synthesis of a series of TiO₂ particles with a specific morphology corresponding to the exposure of the {101}, {001}, and {100} faces. Based on the TEM observations, polar/apolar site distributions obtained from low-pressure nitrogen adsorption, and some indications for the possible face growth in anatase samples taken from the literature on the subject, surface domains characterized by the high adsorption energy could be attributed mostly to surface polar groups located on the {101} faces. Domains with medium and low energies were assigned to less polar surface sites located on the {101}, {001} faces, involving also the {100} face and the surface defects. Furthermore, the DIS treatment applied to argon adsorption allowed evaluation of the surface areas of crystallographic faces exposed on the anatase surface and their respective proportions. The proportion of domains corresponding to the {101} faces was found to increase as the particle morphology changed from the quasi-spherical to bipyramidal elongated along the [001] crystallographic direction.

The determination of the number and mean strength of surface acid sites using ammonia adsorption was an important step toward the improved knowledge of surface reactivity of anatase particles. The numbers of surface acid sites (Lewis and Bronsted) were similar for all samples. With the injection of information concerning the proportions of various crystallographic faces, it was possible to evaluate the propensity of these faces for ammonia adsorption: ΔH_{NH_3} {001} > ΔH_{NH_3} {100} > ΔH_{NH_3} {101}.

Further studies applying a strategy of combining a variety of molecular-probe methods, also supplemented by spectroscopic measurements, are necessary to better understand the chemical character of the acid sites on the surface of anatase samples. For example, adsorption and desorption of NH₃ prior to gaseous nitrogen adsorption, thus resulting in masking/unmasking of surface acid sites, were used to confirm the conclusions drawn with respect to surface acidity from the molecular nitrogen adsorption. The molecular probe approach may be also considered in connection with the solid–liquid interface. This aspect will be developed in a future paper and the conclusions compared with those obtained in the present study.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Detailed information concerning the characterization of the commercial An-Riedel sample, analysis of the TEM images, chemical composition of the surface (the surface purity), and the DIS modeling parameters. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail benedicte.prelot@um2.fr; tel. +33 (0)4 67 14 33 05; fax +33 (0)4 67 14 33 04.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors greatly acknowledge the financial support of this work by the French ANR within the NANOSurf project (ANR-07-NANO-027).

■ REFERENCES

- (1) Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873.
- (2) Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- (3) Yu, J. G.; Fan, J. J.; Lv, K. L. *Nanoscale* **2010**, *2* (10), 2144–2149.
- (4) Zhang, D.; Li, G.; Wang, H.; Chan, K. M.; Yu, J. C. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (3), 1130–1137.
- (5) Newman, M. D.; Stotland, M.; Ellis, J. I. *J. Am. Acad. Dermatol.* **2009**, *61*, 685–692.
- (6) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- (7) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582.
- (8) Mandelbaum, P. A.; Regazzoni, A. E.; Blesa, M. A.; Biles, S. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5505–5511.
- (9) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (10) Chen, X.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (11) Magne, C.; Dufour, F.; Labat, F.; Lancel, G.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Pauporté, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *232*, 22–31.
- (12) Ramirez, J.; Fuentes, S.; Diaz, G.; Vrinat, M.; Breyse, M.; Lacroix, M. *Appl. Catal.* **1989**, *52*, 211–224.
- (13) Chemseddine, A.; Moritz, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235–245.
- (14) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53–229.
- (15) Sugimoto, T.; Zhou, X.; Muramatsu, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259* (1), 53–61.
- (16) Han, X.; Kuang, Q.; Jin, M.; Xie, Z.; Zheng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3152–3153.
- (17) Joo, J.; Kwon, S. G.; Yu, T.; Cho, M.; Lee, J.; Yoon, J.; Hyeon, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (32), 15297–15302.
- (18) Durupthy, O.; Bill, J.; Aldinger, F. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2696–2704.
- (19) Jun, Y.-w.; Casula, M. F.; Sim, J.-H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15981–15985.
- (20) Jolivet, J.-P.; Froidefond, C.; Pottier, A.; Chanéac, C.; Cassaignon, S.; Tronca, E.; Euzen, P. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3281–3288.
- (21) Jolivet, J. P.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Chiche, D.; Durupthy, O.; Portehault, D. *C. R. Chim.* **2010**, *13* (1–2), 40–51.
- (22) Zajac, J.; Dutartre, R.; Jones, D. J.; Rozière, J. *Thermochim. Acta* **2001**, *379*, 123–130.
- (23) Stevanovic, S.; AliAhmad, M.; Razafitianamaharavo, A.; Villieras, F.; Odile, B.; Prélôt, B.; Zajac, J.; Douillard, J.-M.; Chanéac, C. *Adsorption* **2010**, *16*, 185–195.
- (24) Michot, L.; Francois, M.; Cases, J. M. *Langmuir* **1990**, *6*, 677–681.
- (25) Villieras, F.; Michot, L.; Bardot, F.; Cases, J. M.; François, M.; Rudzinski, W. *Langmuir* **1997**, *13*, 1104–1117.
- (26) Cases, J.-M.; Villieras, F.; Michot, L. *C. R. Acad. Sci., Ser. IIa: Sci. Terre Planetes* **2000**, *331* (12), 763–773.
- (27) Villieras, F.; Michot, L.; Bardot, F.; Chamerois, M.; Eypert-Blaison, C.; François, M.; Gérard, G.; Cases, J.-M. *C. R. Geosci.* **2002**, *334*, 597–609.
- (28) Bégin-Colin, S.; Gadalla, A.; Caer, G. L.; Humbert, O.; Thomas, F.; Barres, O.; Villieras, F.; Toma, L. F.; Bertrand, G.; Zahraa, O.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16589–16602.
- (29) Pighini, C.; Aymes, D.; Millot, N.; Saviot, L. *J. Nanopart. Res.* **2007**, *9* (2), 309–315.
- (30) Pighini, C. *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne*, 2006.
- (31) Pascal, J.-L.; Favier, F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 865–902.
- (32) Prelot, B.; Villieras, F.; Pelletier, M.; Razafitianamaharavo, A.; Thomas, F.; Poinsignon, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 343–353.
- (33) <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xft-95/>.
- (34) Zhang, H.; Banfield, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3481–3487.
- (35) Chiche, D.; Digne, M.; Revel, R.; Chanéac, C.; Jolivet, J.-P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8524–8533.

- (36) Villieras, F.; Cases, J. M.; François, M.; Michot, L. J.; Thomas, F. *Langmuir* **1992**, *8*, 1789–1795.
- (37) Prelot, B.; Villieras, F.; Pelletier, M.; Gérard, G.; Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J.; Perrone, J.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Lefèvre, G.; et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 244–254.
- (38) http://www.interchim.com/interchim/chroma/suppliers/valco_vici.htm.
- (39) Pottier, A. S.; Cassaignon, S.; Chaneac, C.; Villain, F.; Tronc, E.; Jolivet, J. P. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 877–882.
- (40) Wanbayor, R.; Ruangpornvisuti, V. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2010**, *952*, 103–108.
- (41) Auroux, A.; Gervasini, A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (16), 6371–6379.
- (42) Busca, G.; Saussey, H.; Saur, O.; Lavalley, J. C.; Lorenzelli, V. *Appl. Catal.* **1985**, *14*, 245–260.
- (43) Szczodrowski, K.; Prélôt, B.; Lantenois, S.; Douillard, J.-M.; Zajac, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *124* (1–3), 84–93.
- (44) Arrouvel, C.; Digne, M.; Breyse, M.; Toulhoat, H.; Raybaud, P. *J. Catal.* **2004**, *222*, 152–166.
- (45) Erdogan, R.; Ozbek, O.; Onal, I. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 1029–1033.
- (46) Onal, I.; Soyer, S.; Senkan, S. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2457–2469.
- (47) Homann, T.; Bredow, T.; Jug, K. *Surf. Sci.* **2004**, *555* (1–3), 135–144.
- (48) Sprinceana, D.; Caldararu, M.; Ionescu, N. I.; Auroux, A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *56*, 109–115.
- (49) Srnak, T. Z.; Dumesic, J. A.; Clausen, B. S.; Törnqvist, E.; -Y., T. N. *J. Catal.* **1992**, *135*, 246–262.

Interplay of structural and electronic stabilizing factors in neutral and cationic phosphine protected Au₁₃ clusters

B. Fresch¹, E. Hanozin¹, F. Dufour^{1,2}, and F. Remacle^{1,a}

¹ Department of Chemistry, B6c, University of Liège, 4000 Liège, Belgium

² Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05, France

Received 16 September 2012 / Received in final form 5 November 2012

Published online 27 December 2012 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2012

Abstract. Stable ligand protected sub-nanometer metal clusters exist as different structural isomers which mainly differ by the geometry of the metal core. The structural and electronic properties of the bare and phosphine protected gold, Au₁₃, clusters were theoretically investigated in order to elucidating the relation between different metal core geometries, electronic structures and the stability of the complex. For neutral and low (3+) charged bare clusters, bilayers and flake geometries are computed to be more stable than the icosahedral geometry while for the cation 5+ the most stable metal core exhibits a regular icosahedral geometry. Flake geometries are composed of edge-fused gold tetrahedron motifs and triangular rings. The binding with phosphine induces their stabilization with respect to the bilayer and icosahedral structures. Unexpectedly, the stabilization of the ligated flake geometry with respect to the compact icosahedral-based core increases with the positive overall charge of the complex, being maximum for the highly charged species [Au₁₃(PH₃)₁₀]⁵⁺. The origin of the stability is explained in connection with electronic structure and the charge transfer induced by the ligand shell. The distribution of the spin density of the neutral Au₁₃(PH₃)₁₂ with a flat cage metal core is characterized.

1 Introduction

In order to utilize metal clusters as components of real world materials they have to be stabilized again coalescence by using protecting ligands or by immobilizing them on a surface. As a result the intrinsic properties of the metal cluster will be slightly modified or strongly altered depending on the nature of the interactions with the stabilizing environment. It is then crucial to understand the perturbation produced by the environment required for stabilization. This understanding also opens the way to using the ligand protective shell at advantage to tailor the electrical or magnetic properties of the metal clusters [1–7]. In particular, gold clusters have received a lot of attention because of the wide spectrum of possible applications [8,9] ranging from nanotechnology [10,11] to nanomedicine [12–14] and catalysis [15,16].

Most phosphine-coordinated small gold clusters reported to date have icosahedron based centered structures [17], but recently interesting synthetic routes based on cluster-to-cluster transformation have been designed to producing sub-nanometer phosphine protected gold clusters with core geometries containing edge-fused gold tetrahedron motifs, which are isomeric with each other [18–21]. These experimental works clearly pointed out that using different reaction mechanisms makes it possible to produce

ligand protected clusters that have different properties even if characterized by the same chemical composition. In other words, beyond the nuclearity, the core geometry and the oxidation state play a central role in determining the optical and magnetic properties of the synthesized clusters and these can be designed to a certain extent by employing state of the art synthetic techniques. In reference [19] for example, Shichibu et al., have characterized a structural isomer of [Au₁₁(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂)]³⁺ with a flake metal core composed of a 9 gold atom toroidal unit plus 2 *exo* gold atoms forming a triangular motif by sharing an edge of the Au₉ core. The optical and magnetic properties of such a structure are completely different from the more common compact-core analogous cluster. It is then worthy to examine further, also from a theoretical point of view, the interplay between the structural and electronic factors that contribute to the stability of ligand protected gold clusters.

The exceptional and unique chemical and physical properties of gold nano-clusters are often related to the large relativistic effect [22,23], which stabilizes the 6s orbitals and destabilizes the 5d orbitals, resulting in larger *s-d* hybridization [24,25]. This effect increases the role of the 5d-shell as an active component in making bonds to other molecules, in contrast to bulk gold which is a good 6s nearly-free-electron metal. On the other hand the “superatom concept” [25] has been widely and successfully employed to understand and predict the stability of many

^a e-mail: fremacle@ulg.ac.be

bare and ligand protected metal clusters. This model is based on the idea that small metal clusters generate spherical potential fields in which the valence electrons are confined. The aufbau rule for filling the delocalized, super-atomic orbitals (SAO) is thus the same as in the hydrogenoid atom model ($1S^2|1P^6|1D^{10}|2S^21F^{14}|2P^61G^{18}|\dots$). If the number of valence electrons, n , corresponds to the closing shell numbers (2, 8, 18, 34, 58, etc.) commonly linked with electronic stability, the superatom complex may be particularly stable. When n is not equal to one of these spherical magic numbers, the complex is expected to have a different structure. In 2008, Walter et al. extended the superatom model to treat ligand-protected gold nanoparticles and clusters by accounting for ligand interactions with the nanoparticle core [26]. If X is a one-electron withdrawing or localizing ligand (typically thiol or halogens) and L is a Lewis base (typically phosphine) then the electron count n for the general complex $[Au_N X_M L_S]^{z+}$ is determined as [25] $n = N - M - z$, where N is the number of valence s orbitals contributed by the metal atoms, M and S are related to the cluster stoichiometry and z is the overall charge of the cluster.

In this paper we theoretically study neutral and cationic phosphine protected Au_{13} clusters in order to elucidating the relation between different metal core geometries, electronic structures and stability of the complex. All the calculations have been performed using the Kohn-Sham implementation of density functional theory with the long range corrected functional cam-B3LYP [27] and the relativistic LANL2DZ pseudo-potentials localized basis set for gold [28–30]. Unlike plane wave based methods the use of a localized basis set is convenient to study charged species avoiding the problem of spurious electrostatic interactions induced by the charge of neighboring cells. The details of the employed methodologies are given in Section 2. In Section 3, we report on several isomers of the bare Au_{13}^{z+} with $z = 0, +1, +3$ and $+5$, while in the Section 4 we investigate the phosphine protected $[Au_{13}(PH_3)_{10}]^{z+}$ with $z = 0, +3, +5$. For the bare clusters, bilayers and flake conformers are more stable than the icosahedron-based geometries for the neutral and the $3+$ charge states while for the $+5$ cation, only the icosahedral conformer that corresponds to a closed shell in the superatom model is computed to be stable. Both compact and flake geometries of the gold core are found to be minima of the potential energy surface of the phosphine protected cluster. The flake geometries are composed mostly of tetrahedral units and triangular motifs similar to those experimentally characterized in reference [18]. The flake ligated clusters are thermodynamically more stable than the corresponding compact core clusters even when the closing shell argument based on the super-atom model would suggest that a spherical symmetry of the metal core should be favored. We demonstrate that the origin of the stability of the flake isomers of $[Au_{13}(PH_3)_{10}]^{5+}$ lies on the stabilization of the metal core induced by a charge transfer effect from the phosphine shell to the gold atoms. Section 5 is devoted to the characterization of a

neutral complex $Au_{13}(PH_3)_{12}$ with a flat cage structure of the metal core. Since the ground state (GS) of the neutral Au_{13} phosphine complexes is paramagnetic the distribution of the spin density of the fully covered cluster $Au_{13}(PH_3)_{12}$ is of particular interest and provides insights on the magnetic properties. A summary of the main findings and concluding remarks are given in Section 6.

2 Computational method

All the structures investigated for the bare and the ligand-protected gold clusters were optimized at the DFT level with the cam-B3LYP hybrid functional [27] using the relativistic energy corrected pseudo-potentials (RECP) and basis sets LANL2DZ [28–30] for the gold atoms and the 6-31+G(d) Gaussian basis set for the ligands, as implemented in the GAUSSIAN09 quantum chemistry suite of programs [31]. For the bare cluster, we also report results with the Stuttgart RECP basis [32] and several other functionals (B3LYP [33,34], BP86 [35,36] and wB97X [37]). The choice of a hybrid and long range corrected functional is motivated by two reasons: first the great majority of the results on medium size gold clusters like Au_{13} have been obtained in the framework of the solid state approach to DFT which typically uses pure functionals and plane wave basis sets. Since the GS structure of the bare gold cluster has not yet been unambiguously identified, the dependence of the GS structure on the functional is worthy to be examined further. It has been recognized that DFT functionals overestimate the stability of planar isomers of small gold clusters with respect to the 3D isomers [38]. An obvious reason explaining this pitfall is the inability of the method to properly account for dispersion interactions. The recently developed family of long range corrected functionals may improve the ability to predict the relative energetic order of different structural isomers. In the present study the effect of the long range correction is highlighted by the comparison of the structures of the bare clusters obtained with cam-B3LYP and with the original B3LYP functional. Furthermore hybrid functionals are widely recognized to be more adequate than pure functionals in describing the interactions between the metal core and organic ligands, which is the main focus of the present paper. The equilibrium geometries are fully relaxed since no symmetry constraint has been imposed. In order to confirm the stability of the ground state geometry of the neutral and $+5$ cation bare cluster we also performed geometry optimization at the MP2 level of theory. Since the effect of ligation on the geometry of the metal core is often dramatic, we define the interaction energy between the metal core and ligand as $E_l = (E_{complex} - E_{bare}^* - n_l E_{ligand}) / n_l$, where n_l is the number of ligands, the energies involved are electronic energies and E_{bare}^* is the energy of the bare cluster constrained at the geometry it exhibits in the optimized ligand and protected complex. That geometry is in general not a minimum on the potential energy surface of the bare cluster. For this reason we also define the deformation energy of the metal core upon binding as $E_d = (E_{bare}^* - E_{bare})$

where E_{bare} is the energy of the optimized bare cluster at 0 K. The interaction energy and the deformation energy have to be considered as referring to the limit of 0 K since no thermal contributions are included in their definitions. Frequency calculations on optimized geometries showed no imaginary frequencies and give the thermochemical characterization of the optimized structures. The relative stabilities of different isomers are thus given in terms of free energy differences at room temperature.

In order to characterize the charge distribution within the cluster and to discuss the charge transfer character of the interaction between the metal core and the ligand shell several population analyses have been performed. Specifically we report and discuss the populations obtained from a natural population analysis (NPA) as implemented in NBO version 3 [39–41], the charges fit to the electrostatic potential at points selected according to the Merz-Singh-Kollman (MK) scheme [42,43] (with a van der Waals radius of 1.66 Å for gold) and population analysis based on the atom in molecule (AIM) model by Hirshfeld [44], Ritchie [45], Ritchie and Bachrach [46]. There is no absolute definition of partial charges on atoms in a molecule and while based on different methodologies to partition the charge, for the systems investigated below, the three methods give the same trends.

3 Geometry of neutral and positively charged Au_{13} cluster

The determination of the ground state equilibrium geometry of small neutral and charged gold clusters has been subject of extensive investigations [24,47–51]. At which cluster size the transition between 2D and 3D structures occurs is a long-standing issue [38,50,52] not yet completely solved. In particular gold clusters composed of 12–15 atoms correspond to the transition region between planar 2D and 3D structures, for which there is yet no consensus regarding the exact size where the transition occurs. For example, although reference [53] identified the planar Au_{13} structure as the energetically lowest-lying isomer, another recent study shows that the explicit inclusion of spin-orbit coupling should instead favor the 3D structure [54]. We have optimized several initial geometries identified as the global minimum structure of 13-atom metal clusters in previous studies [51,55,56]. The first row of Figure 1 reports the optimized geometry of the isomers of the neutral bare Au_{13} . The structures N1–4 have been obtained by using the cam-B3LYP functional while the reported structure N5 is the one obtained with B3LYP since such geometry is not stable when the long range correction is added, falling during optimization in the minimum corresponding to N2. The free energies of the structures calculated with different combinations of functionals and basis sets are summarized in Table 1. A striking evidence to point out is the overstabilization of the planar geometry (N4) predicted by B3LYP. All the other functionals, included the pure functional BP86, agree in identifying the 3D pita-like geometry (N1) as the most stable isomer.

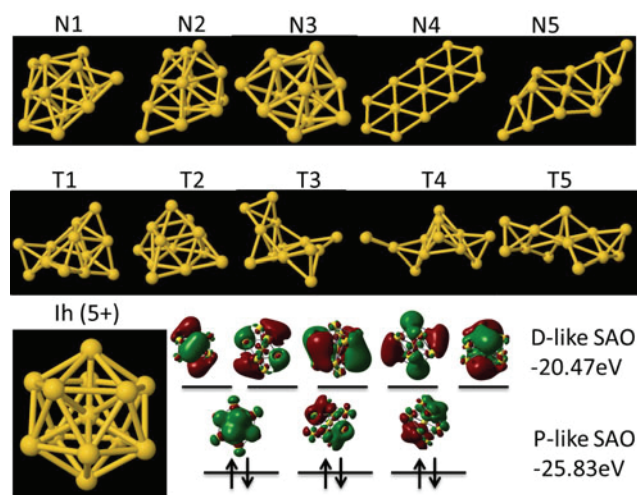


Fig. 1. (Color online) Optimized geometries of different isomers of the bare cluster Au_{13}^+ computed at the cam-B3LYP/LANL2DZ level. In the first row the structures obtained for the neutral cluster are reported, isomers of the cation 3+ are shown in the second row while in the third row we show the geometry and isocontours of the superatomic frontier orbitals of the icosahedral Au_{13}^{5+} and report their energies.

This is a cage structure, without a central atom that belongs to the C_{2v} symmetry point group within a tolerance of 0.1 Å. By considering a conventional threshold distance of 3.1 Å to identifying nearest neighbors (NN) atoms, the average NN distance of the pita-like structure is 2.86 Å within cam-B3LYP and varies less than 0.05 Å with the other functionals. The stability of the pita-like cage is confirmed by MP2 geometry optimization. The equilibrium geometry at the MP2 level belongs to C_1 and is less symmetric than that obtained with cam-B3LYP. The average NN distance of the pita-like structure at the MP2 level is 2.83 Å, in good agreement with the cam-B3LYP DFT calculations. The two triangles in the middle of the two faces are slightly rotated with respect to one another. The distance between the two faces is of the order of 3 Å. We also re-optimized the structures of the two lowest lying isomer N1–2 by imposing a spin multiplicity of 4 but the corresponding high spin solutions are higher in energy of 1.19 and 1.16 eV respectively. Notice that within the DFT methodology that we used the icosahedral geometry is not a stable structure for the bare neutral cluster. This point is also confirmed at the MP2 level. The structure of the low lying isomers N1 and N2 is essentially conserved upon the removal of one electron: we re-optimized these geometries for Au_{13}^+ both for the singlet and for the triplet state. Interestingly, the magnetic triplet state of the pita-like 1+ cation lies only 0.33 eV above the diamagnetic species. On the other hand the N2 structure becomes the most stable for Au_{13}^+ being lower in energy by –0.83 eV with respect to the pita-like cation. The triplet state of the N2 structure of Au_{13}^+ is higher in energy of 0.89 eV with respect to the singlet.

Table 1. Relative free energy differences (in eV) between the structures reported in Figure 1 computed at 298 K and 1 atm. For the neutral bare Au_{13} cluster the relative free energy is reported for different combinations of functionals and basis sets as specified in the table.

ΔG (eV)	B3LYP/ LANL2DZ	B3LYP/ SDD	BP86/ LANL2DZ	cam-B3LYP/ LANL2DZ	wB97X/ LANL2DZ
N1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	0.02	0.09	0.14	0.05	0.08
N3	0.24	0.26	0.23	0.23	0.22
N4	-0.06	-0.21	0.35	0.18	0.52
N5	0.50	0.56	0.89	–	0.55
Cation 3+					
ΔG (eV)	T1	T2	T3	T4	T5
cam-B3LYP/ LANL2DZ	0.00	0.39	0.45	0.47	0.95

We have next investigated higher charged species. The optimized geometries we obtain for the 3+ cation, Au_{13}^{3+} , are very different from the structures of the neutral cluster and they are depicted in the second row of Figure 1. The relative free energy differences calculated at the cam-B3LYP level is reported in the last row of Table 1. The most stable structure (T1) is composed of a cage of 11 atoms formed by edge-fused gold tetrahedron motifs while the other two atoms are linked on one edge of the main cage forming another external tetrahedron. Such a 4-atom tetrahedron is also a recurrent motif in the other geometries obtained for the cation 3+. The structure T2 which is a cage of 13 gold atoms can be viewed as composed of four tetrahedra, forming the base of the cage, plus the on top atom which closes the upper square pyramid. The higher energy isomers T3-5 are more open structures which also result from the composition of tetrahedron motifs and triangular rings. As in the case of the neutral cluster, the icosahedron is not a stable geometry for Au_{13}^{3+} . It is also not stable at the MP2 level. On the other hand a very regular icosahedron is the only stable minimum we found for the geometry of the 5+ cation, Au_{13}^{5+} , all the other starting geometries disintegrate during the optimization procedure. The radial distance between the central atom and all the surface atoms is 2.89 Å while the distance between the NN surface atoms amount to 3.04 Å. The 5+ icosahedral geometry is stable at the MP2 level and slightly more compact than the cam-B3LYP equilibrium geometry. The radial distance is computed to be 2.83 Å while that between surface atoms is 3.01 Å. According to a natural population analysis the high charge of the cation is uniformly distributed on the surface gold atoms (+0.64e each) while the central atom keeps a negative natural charge of -2.73. This charge distribution is also confirmed by MK and AIM charge analysis. The reason of the striking stability of the icosahedral structure of the highly charged Au_{13}^{5+} is easily identified in the closure of the P shell of the super-atomic orbital generated by the spherically symmetric core. As shown in the third row of Figure 3, the occupied frontier orbitals of this cluster are three degenerate P-SAO's while the lowest virtual orbital is actually the full set of the 5 D-SAO's. The separation between the S and D sets of orbitals is found

to be 5.36 eV, which is not much higher than the HOMO-LUMO gap in the most stable structure for the 3+ cation (T1), which is 5.21 eV. It is important to state explicitly that in order to obtain a set of hydrogenoid super-atomic orbitals it is essential that the metal core assumes an approximately spherical symmetry as is the case for the icosahedral Au_{13}^{5+} . For other shapes of the metal cluster, like the N1 pita-like or the more irregular cage of T1, the frontier orbitals are well delocalized cluster orbitals, some of them even present P-like or D-like symmetry (as explicitly shown in Sect. 3 for the N1 structure), but both their number and their relative energies do not follow the hydrogenoid model. In the case of the bare clusters one can argue that the irregular geometries obtained for, e.g., the 3+ cation, are due to the geometrical distortion related to the lifting of the degeneracy of the D-like set of orbitals which would be only partially occupied in Au_{13}^{3+} or in the neutral Au_{13} . In the next sections we will highlight that other factors come into play when the interaction with ligands is taken into account.

4 Phosphine protected gold clusters $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{z+}$: relative stability of icosahedral-like and flake isomers

We now consider the complex $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{z+}$, with $z = 0, +3, +5$ for which we obtained optimized structures with a compact icosahedral as well as with a rather irregular, flatter shape of the metal core composed of sharing edge tetrahedron motifs and triangular rings. For this last case the structure of the metal core used to build the starting geometry was the pita-like isomer (N1) of Au_{13} described in the previous paragraph. The interactions with the ligands induce a drastic reorganization of the geometries of the metal core. Due to an opening of the metal cluster during the optimization procedure, the equilibrium geometries have lost their cage structure. The equilibrium geometries are reported in Figure 2. The free energy of the icosahedral-like complex with respect to the flake ones, the HOMO-LUMO gap and the interaction energy per phosphine molecule are reported in Table 2. In Table 2, we also

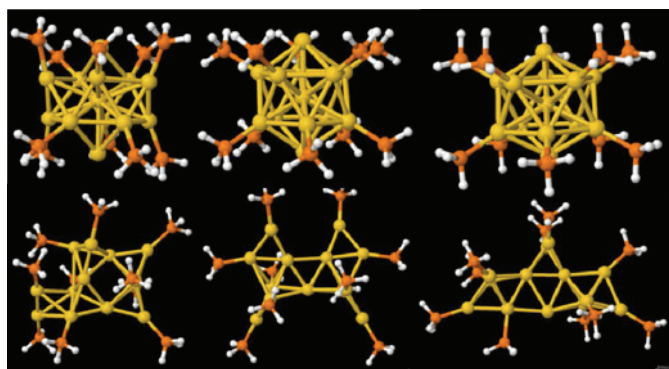


Fig. 2. (Color online) Optimized geometries of $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}$ with icosahedral (top row) and flake (bottom row) gold core computed at the cam-B3LYP/LANL2DZ level. In each row, from left to right equilibrium geometries of the neutral, charged 3+ and charged 5+ complexes are depicted.

report on the distribution of charge obtained by different population analyses (see Sect. 2) in term of net charge on the metal core and on the ligand shell.

First it is interesting to observe the different degrees of distortion of the icosahedral metal core in the different charged species. As pointed out in the previous section, the icosahedron is not a stable structure for the neutral Au_{13} and the 3+ cation but it is a stable structure for the 5+ cation. The icosahedral metal core of the neutral phosphine protected cluster is highly distorted: the average radial distance is 2.94 Å, only slightly longer than in the regular icosahedron of the bare Au_{13}^{5+} , but the radial bond lengths are distributed in a broad range, between 2.73 and 3.19 Å, and the NN distances between the surface atoms vary from 2.63 Å to 3.55 Å. Such distortions reflect two opposite trends: on the one hand, the instability of the icosahedron for the neutral metal core and on the other hand the constraining effect of the ligand shell which acts as a cage on the gold core. The icosahedral core of the cation 3+ phosphine complex is much less distorted than the neutral but it is evidently elongated along the axes passing through the three gold atoms not directly bonded to a ligand molecule (the distance between the two non-bonded apical gold atoms is 6.09 Å compared to 5.65 Å for the other three bonded apical pairs). In contrast, the metal core of the cation 5+ is compressed along the same axis (radial distance of 5.40 Å between the two non-bonded apical gold atoms versus 5.86 Å for the other three bonded apical pairs).

The flake geometry of the metal core obtained for the neutral $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}$ cluster is a non-symmetric structure composed by 5 tetrahedral units, the three Au atoms not directly bonded with phosphines are in corner positions that connect two tetrahedral motifs and they are thus coordinated with other 6 gold atoms. The metal cores of the flake 3+ and 5+ cations are composed of a central triangular motif formed by the three non-phosphorylated gold atoms which coordinate the other gold atoms arranged in 3D tetrahedral motifs or 2D triangular rings. The calculation of the relative free energies of the icosahedral-based

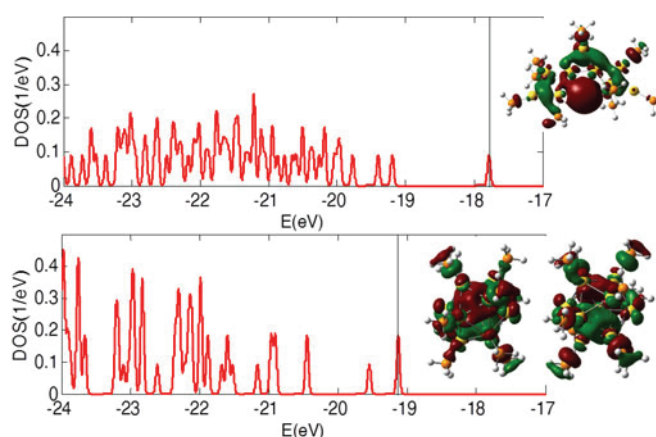


Fig. 3. (Color online) Density of states (DOS) of the flake (top) and the icosahedral (bottom) isomers of $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$. Isocontours of the frontier orbital of the flake and the two quasi-degenerate frontier orbitals of the icosahedral complex are shown on the right hand side.

complexes with respect to their flake counterparts shows that the latter are more stable for all the considered charge states. Surprisingly, the extent of the relative destabilization of the icosahedral complexes increases as the charge of the cation increases, reaching the value of +1.78 eV for the $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$. Notice that the electron counting scheme applied to $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$ still gives 8 valence electrons and thus an electronic closed shell for which a compact icosahedral core is thought to be particularly stable as in the case of the bare cluster. In Figure 3 we report the densities of states (DOS) for both the flake (top) and the icosahedral (bottom) isomers of $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$: as expected the frontier orbital of the icosahedral complex are two quasi-degenerate P-like SAO (the third one is lower in energy due to the asymmetry introduced by the two non-bonded gold atoms). While the DOS of the flake geometry is broader, it does not exhibit any superatomic-like behavior and the HOMO orbital is well separated from lower MO's. As reported in Table 2 the HOMO-LUMO gaps of the icosahedral and flake isomers are comparable. Moreover, the interaction energy per ligand molecule is also comparable in the two cases, slightly more negative though for the icosahedral geometry. In order to understand the origin of the stabilization of the flake complexes with respect to the icosahedral analogous we computed the energy of the metal core at the fixed geometry of the ligand protected clusters but without phosphines. Note that for the geometry of the bare gold cluster corresponding to the neutral flake isomer the SCF procedure does not converge. We therefore could not obtain the electronic energy for the flake structure in the absence of the ligand molecules. The flake geometry of the +3 cation is more stable by −1.16 eV with respect to the icosahedral core of the corresponding complex while for the +5 cation this difference amounts to −2.41 eV. These results show that the stabilization of the flake geometries with respect to the compact icosahedral isomers in the considered phosphine protected gold

Table 2. Characterization of the flake and compact icosahedral isomers of the phosphine protected gold cluster $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{z+}$ with $z = 0, +3, +5$. The HOMO-LUMO gap (H-L), interaction energy per ligand (E_l) and relative free energy (at 298 K and 1 atm) of the compact isomers with respect to the flake ones are reported. The partition of the charge between the metal core and the ligand shell obtained from NPA, MK and AIM population analyses (see Sect. 2) is reported in the “charge distribution” columns on the right. All the energies are in eV while the charges are given as fraction of the elementary charge $|e|$.

				Charge distribution					
				NPA		MK		AIM	
				Au ₁₃	ligand	Au ₁₃	ligand	Au ₁₃	ligand
Flake									
$(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}$	-2.27	–		-1.85	1.85	-3.4	3.4	-2.09	2.09
$[(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}]^{3+}$	-4.58	-1.81		-0.05	3.05	-1.1	4.1	-0.77	3.77
$[(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}]^{5+}$	-3.64	-2.74		1.04	3.96	-0.12	5.12	0.05	4.095
Icosahedral ΔG									
$(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}$	0.23	-2.55	-0.76	-1.92	1.92	-3.12	3.12	-1.95	1.95
$[(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}]^{3+}$	0.59	-3.86	-1.91	-0.4	3.4	-0.9	3.9	-0.77	3.76
$[(\text{PH}_3)_{10}\text{Au}_{13}]^{5+}$	1.78	-3.89	-2.81	0.83	4.17	0.46	4.54	0.17	4.83

cluster is entirely due to the intrinsic stability of the flake metal core. While this result may be expected for the neutral and the 3+ cation since the icosahedron is not a stable geometry for the corresponding bare cluster, it is quite surprising in the case of the cationic 5+ species: if the flake geometry is more stable than the icosahedron by more than 2 eV why one does not obtain any stable flake structure for the bare cation Au_{13}^{5+} ? The reason is suggested by the observation that all the non-icosahedral starting geometries of Au_{13}^{5+} , including the one of the core of the phosphine protected cluster $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$, simply disintegrate in several smaller clusters during the optimization procedure. This can be understood by looking at the distribution of charge amongst the atoms of the metal core: in Figure 4 we report the distribution of natural charge in the gold atoms obtained by the electronic structure of the metal core of the ligated $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$ calculated without the ligand shell and the distribution in the bare icosahedral 5+ cation for comparison. MK and AIM population analyses give comparable results. While the compact icosahedral geometry allows each positively charged surface atom to favorably interact with the negatively charged central atom, in the more open flake geometry two tetrahedral units (enclosed by the dotted inset in Fig. 4) are greatly destabilized by Coulomb repulsion between the four positively charged constituent atoms. The flake geometry is thus stabilized by the presence of phosphines and this stabilization is a direct consequence of the charge transfer from the ligand shell to the metal core. In Table 2 we report the charge of the metal core and of the ligand shell calculated according to different population analyses (NPA, MK and AIM). Atomic charges in a molecule cannot be defined in an absolute manner. However, the three different methods of assigning charges that we used highlight the same trend. Therefore in the following, we discuss the results by referring to the natural populations only. Already in the neutral cluster the phosphines tend to donate electronic charge to the metal core which exhibits a negative partial charge of almost $-2e$. The charge transfer from the phosphine molecules is also sufficient to neutralize any

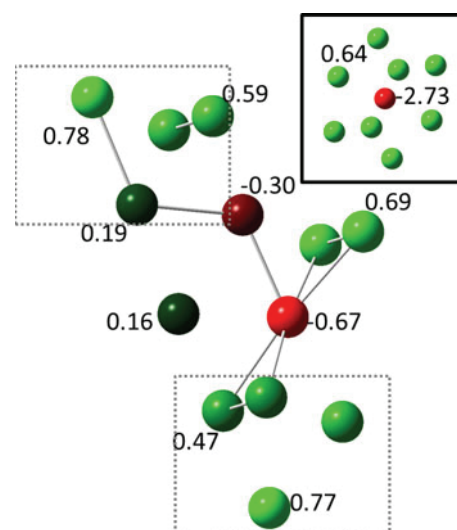


Fig. 4. (Color online) Distribution of natural charge on the bare Au_{13} flake cluster obtained from a single point computation at its geometry in the stable ligated $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$. The distribution in the bare stable icosahedral 5+ cation is reported in the inset for comparison.

positive charge on the metal core in the 3+ cationic complex. In the 5+ cation the natural charge on the gold core is positive but it is only around +1, which is very far from the high total charge +5 of the complex. In other words flake geometries do not support the presence of an high electrical charge and thus they disintegrate in the cation 5+ bare cluster, but thanks to the charge transfer from the phosphine ligands they can coexist and be more stable than the icosahedral core in the $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$ ion. This is a striking evidence that the closing super-atomic shell rule may be insufficient to determine the relative stabilities of structural isomers of ligand protected clusters, and that particular care has to be used in the case when charge transfer can play an important role.

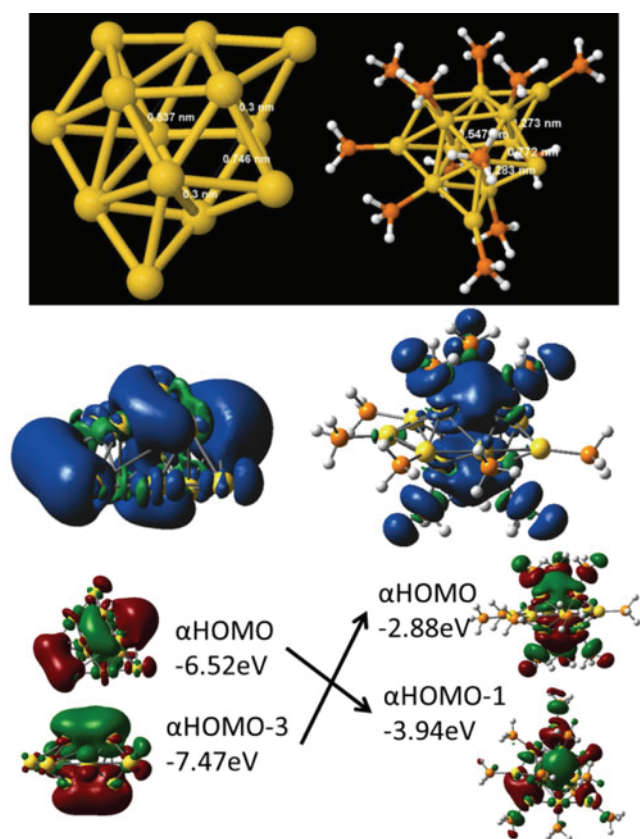


Fig. 5. (Color online) Equilibrium geometry of the pita-like bare Au_{13} (left) and of the neutral complex $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$ (right) with a pita-like core geometry (upper row). In the lowest rows the spatial distribution of the spin density (top) of the bare and the ligand protected complex and the destabilization of the P-like SAO of the bare cluster upon binding are depicted (bottom).

5 Structure and magnetic properties of the neutral cluster $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$ with a pita-like metal core

Neutral 13-atom phosphine protected gold clusters are characterized by a permanent spin magnetic moment since their ground state is a doublet. A neutral icosahedron-like core does not bind 12 molecules of phosphine, nonetheless we found a stable isomer of the neutral $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$ with a flat pita-like metal core analogous to the geometry N1 shown in Figure 1. Contrary to what we report for the $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}$ complex, for which the pita-like starting geometry of the metal core was strongly distorted, in this compound the structure of the gold core is well preserved. The ligands are placed in a rather regular fashion on the two faces of the metal core and the overall geometry conserves the symmetry with respect to the vertical mirror plane. The strain induced by the ligands causes a further flattening of the metal core and the distance between the triangular motifs of the two faces decreases by about 0.2 Å while the distance between the edge atoms is elongated by 0.1 or 0.2 Å depending on the position (see Fig. 5).

The energetic cost of such a deformation is calculated to be 0.67 eV. The deformation energy is well compensated by the favorable interaction with the ligands which amounts to -0.38 eV per ligand molecule. This energy is typical of the rather weak chemisorption of phosphines to metal cluster, similar values have been calculated for neutral Pd_{13} cluster [7]. Natural population analysis points out again to a transfer of electronic charge from the ligand shell to the metal core ($-1.88e$). The neutral complex is a doublet and the α HOMO- β LUMO gap is -2.69 eV, which is comparable to the gap of the bare cluster (-2.67 eV). An interesting point arises from the comparison of the spatial distribution of the spin density of the bare and the ligand protected complex, reported in Figure 5. While in the bare cluster the majority α spin densities is delocalized in all the gold atoms according to a D-like superatomic orbital distribution, in the ligand protected species the α spin density is distributed mainly perpendicularly to the horizontal plane of the metal core according to a P-like superatomic orbital symmetry. The localization of the spin density closely reflects the shape of the HOMO electron density in the two species: the interaction with the ligand shell only destabilizes the unique P-like orbital which corresponds to the doubly occupied HOMO-3 orbital in the bare cluster bringing it above the three occupied D-like orbitals. The singly occupied P orbital in the $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$ complex possesses two lobes and a node at the center of the Au_{13} cage, and each lobe involves three gold atoms of the metal core. Zhu et al. [57] measured an EPR signal with approximate axial symmetry in the neutral thiol-protected $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ and such a symmetry has been also explained by the P-like character of the frontier orbital. In the structure we discuss here the same P-like spin distribution is generated even if the core does not have the spherical symmetry typical of an icosahedral core. Notice that because of the geometry distortion induced by the ligands, this is not the case for the $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}$ neutral flake complex shown in Figure 2.

6 Summary and conclusion

A theoretical study was carried out on bare and phosphine protected 13-atom gold cluster. Several isomers of the neutral bare cluster have been optimized with different combinations of functionals (B3LYP, cam-B3LYP, BP86, wB97X) and basis sets with relativistic pseudopotential (LANL2DZ and SDD). While the B3LYP functional predicts a planar 2D structure as ground state isomer, all the other functionals concur in identifying a pita-like cage structure (N1 in Fig. 1) as the most stable. We confirmed the stability of such isomer by performing geometry optimization at the MP2 level. Structures optimized for the cation 3+ have rather irregular geometries resulting from the combination of sharing edge tetrahedron motifs and triangular rings. For the highly charged Au_{13}^{5+} the only stable geometry is a regular icosahedron and this stability is also confirmed at the MP2 level. The stability of the icosahedron structure for the

cation 5+ is easily interpreted within the framework of superatom model since for this species with 8 valence electrons, the P shell of superatomic orbitals is closed. Structural isomers of neutral, charged 3+ and 5+ phosphine protected $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]$ cluster with compact icosahedral and flake metal cores have been characterized. The species with flake metal core are thermodynamically more stable than the corresponding compact core ones even for the 8 valence electron species $[\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{10}]^{5+}$. Different population analysis schemes suggest that the stabilization of the flake metal core species is due to the charge transfer from the phosphine shell to the gold atoms. Finally, the magnetic properties of the fully covered neutral complex $\text{Au}_{13}(\text{PH}_3)_{12}$ with a cage pita-like structure of the metal core has been investigated: due to the destabilization of the unique P-like superatomic orbital of the pita-like structure upon the binding with ligands, the distribution of the spin density shows axial symmetry. The understanding of ligand effects on the geometric and electronic structure of gold cluster is central in order to engineering nanostructures with new magnetic and optical properties.

This work was supported by the ARC Nanoforce from the University of Liège (ULg). B.F. is a post-doctoral fellow from ULg and F.D. thanks ULg for a short stay fellowship. F.R. is a Director of Research of *Fonds National de la Recherche Scientifique*, Belgium.

References

- P. Pyykko, Chem. Soc. Rev. **37**, 1967 (2008)
- J.R. Shkairova, E.V. Grachova, V.V. Gurzhiy, I.O. Koshevoy, A.S. Melnikov, O.V. Sizova, S.P. Tunik, A. Laguna, Dalton Trans. **41**, 2941 (2012)
- E.S. Shibu, M.A.H. Muhammed, T. Tsukuda, T. Pradeep, J. Phys. Chem. C **112**, 12168 (2008)
- C.L. Heinecke, T.W. Ni, S. Malola, V. Mäkinen, O.A. Wong, H. Häkkinen, C.J. Ackerson, J. Am. Chem. Soc. **134**, 13316 (2012)
- G. Periyasamy, F. Remacle, Nano Lett. **9**, 3007 (2009)
- M. Wang, Z. Wu, J. Yang, G. Wang, H. Wang, W. Cai, Nanoscale **4**, 4087 (2012)
- B. Fresch, H.G. Boyen, F. Remacle, Nanoscale **4**, 4138 (2012)
- M.-C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. **104**, 293 (2003)
- R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray, Langmuir **25**, 13840 (2009)
- R.W. Murray, Chem. Rev. **108**, 2688 (2008)
- S.W. Boettcher, N.C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M.C. Lonergan, G.D. Stucky, Nat. Mater. **6**, 592 (2007)
- S.H. Radwan, H.M.E. Azzazy, Expert Rev. Mol. Diagn. **9**, 511 (2009)
- W. Jiang, Y.S. KimBetty, J.T. Rutka, C.W. ChanWarren, Nat. Nanotechnol. **3**, 145 (2008)
- K. Huang, H. Ma, J. Liu, S. Huo, A. Kumar, T. Wei, X. Zhang, S. Jin, Y. Gan, P.C. Wang, S. He, X. Zhang, X.-J. Liang, ACS Nano. **6**, 4483 (2012)
- T. Ishida, M. Haruta, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 7154 (2007)
- T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, Angew. Chem. **120**, 9405 (2008)
- P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, Nanoscale **4**, 4027 (2012)
- Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 7442 (2011)
- Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, Chem. Commun. **48**, 7559 (2012)
- Y. Shichibu, K. Suzuki, K. Konishi, Nanoscale **4**, 4125 (2012)
- Y. Pei, Y. Gao, N. Shao, X.C. Zeng, J. Am. Chem. Soc. **131**, 13619 (2009)
- P. Pyykko, Chem. Rev. **88**, 563 (1988)
- P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W.H.E. Schwarz, G.A. Bowmaker, P.D.W. Boyd, J. Chem. Phys. **91**, 1762 (1989)
- H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, Phys. Rev. Lett. **89**, 033401 (2002)
- H. Häkkinen, Chem. Soc. Rev. **37**, 1847 (2008)
- M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P.D. Jadzinsky, G. Calero, C.J. Ackerson, R.L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 9157 (2008)
- T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. **393**, 51 (2004)
- P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985)
- P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985)
- W.R. Wadt, P.J. Hay, J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985)
- Gaussian 09, Revision A.02*, edited by M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009)
- D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, Theor. Chem. Acc.: Theor. Comput. Mod. **77**, 123 (1990)
- A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)
- P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994)
- A.D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988)
- J.P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)
- J.-D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. **128**, 084106 (2008)
- R.M. Olson, S. Varganov, M.S. Gordon, H. Metiu, S. Chretien, P. Piecuch, K. Kowalski, S.A. Kucharski, M. Musial, J. Am. Chem. Soc. **127**, 1049 (2004)
- J.P. Foster, F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7211 (1980)
- A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. **88**, 899 (1988)

41. A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, J. Chem. Phys. **83**, 735 (1985)
42. U.C. Singh, P.A. Kollman, J. Comput. Chem. **5**, 129 (1984)
43. B.H. Besler, K.M. Merz, P.A. Kollman, J. Comput. Chem. **11**, 431 (1990)
44. F.L. Hirshfeld, Theor. Chem. Acc.: Theor. Comput. Mod. **44**, 129 (1977)
45. J.P. Ritchie, J. Am. Chem. Soc. **107**, 1829 (1985)
46. J.P. Ritchie, S.M. Bachrach, J. Comput. Chem. **8**, 499 (1987)
47. H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, J. Phys. Chem. A **107**, 6168 (2003)
48. S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M.M. Kappes, J. Chem. Phys. **116**, 4094 (2002)
49. L.-M. Wang, L.-S. Wang, Nanoscale **4**, 4038 (2012)
50. X. Xing, B. Yoon, U. Landman, J.H. Parks, Phys. Rev. B **74**, 165423 (2006)
51. E.M. Fernández, J.M. Soler, I.L. Garzón, L.C. Balbás, Phys. Rev. B **70**, 165403 (2004)
52. L. Xiao, L. Wang, Chem. Phys. Lett. **392**, 452 (2004)
53. B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, J. Chem. Phys. **131**, 064306 (2009)
54. M.J. Piotrowski, P. Piquini, J.L.F. Da Silva, Phys. Rev. B **81**, 155446 (2010)
55. L.L. Wang, D.D. Johnson, Phys. Rev. B **75**, 235405 (2007)
56. T. Futschek, M. Marsman, J. Hafner, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 5927 (2005)
57. M. Zhu, C.M. Aikens, M.P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G.C. Schatz, R. Jin, J. Am. Chem. Soc. **131**, 2490 (2009)